

Latest published bibliographic data

Publication No.: WO/1996/013872
Publication Date: 09.05.1996

International Application No. PCT/US1995/014062
International Filing Date: 31.10.1995

Int. Class.⁶: H01M 08/10.

Applicant: CASE WESTERN RESERVE UNIVERSITY.

Inventor: SAVINELL, Robert, F. LITT, Morton, H..

Priority Data: 08/332,869 01.11.1994 US

Title: (EN) PROTON CONDUCTING POLYMERS
(FR) POLYMERES CONDUCTEURS DES PROTONS

Abstract: (EN) The subject invention relates to solid polymer electrolyte membranes comprising proton conducting polymers stable at temperatures in excess of 100 °C, the polymer being basic polymer complexed with a strong acid or an acid polymer. The invention further relates to the use of such membranes in electrolytic cells and acid fuel cells. Particularly, the invention relates to the use of polybenzimidazole as a suitable polymer electrolyte membrane.

(FR) L'invention porte sur des membranes de polymères solides électrolytiques comportant des polymères conducteurs de protons restant stables à des températures dépassant 100 °C, lesdits polymères étant mélangés à un acide fort ou à un polymère acide. L'invention porte en outre sur l'utilisation de ces membranes dans des cellules électrolytiques et dans des piles à combustibles acides. L'invention porte en particulier sur l'utilisation du polybenzimidazole comme polymère se prêtant à la fabrication de membranes électrolytiques.

Designated States: AM, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, EE, FI, GE, HU, JP, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LT, LV, MD, MG, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SI, SK, TJ, TT, UA, UZ, VN, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG.

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表平11-503262

(43)公表日 平成11年(1999)3月23日

【特許請求の範囲】

1. 100℃を越える温度で安定なプロトン伝導性ポリマーを含有する固体ポリマー電解質膜。

2. 前記プロトン伝導性ポリマーが、少なくとも200mol%の酸ドーピングレベルで強酸をドープした塩基性ポリマーである、請求項1に記載の固体ポリマー電解質膜。

3. 前記塩基性ポリマーが、ポリベンズイミダゾール、ポリ(ビリジン)、ポリ(ビリミジン)、ポリミダゾール、ポリベンゾチアゾール、ポリベンゾオキサゾール、ポリオキサジアゾール、ポリキノリン、ポリキノキサリン、ポリチアジアゾール、ポリ(テトラサビレン)、ポリオキサゾール、ポリチアゾール、ポリビニルビリジンおよびポリビニルイミダゾールから選択されるものである、請求項2に記載の固体ポリマー電解質膜。

4. 前記塩基性ポリマーが、ポリ(ビリミジン)、ポリイミダゾール、ポリベンゾオキサゾール、ポリ(ビリジン)、およびポリベンズイミダゾールから成る群から選択されるものである、請求項2に記載の固体ポリマー電解質膜。

5. 前記塩基性ポリマーがポリベンズイミダゾールである、請求項2に記載の固体ポリマー電解質膜。

6. 前記塩基性ポリマーが芳香族ポリマーである、請求項2に記載の固体ポリマー電解質膜。

7. 前記強酸が、硫酸またはリン酸である、請求項2に記載の固体ポリマー電解質膜。

8. 前記プロトン伝導性ポリマーが、酸ポリマーである、請求項1に記載の固体ポリマー電解質膜。

9. 前記酸ポリマーが、スルホン酸ポリマー、リン酸ポリマーおよびボロン酸ポリマーから成る群から選択されるものである、請求項8に記載の固体ポリマー電解質膜。

10. 前記酸ポリマーが、スルホン酸ポリマーである、請求項8に記載の固体ポリマー電解質膜。

(5) Int. C.I.*	識別記号	P1
H 01 M 8/02		H 01 M 8/02
C 08 G 6/12		C 08 G 6/12
		73/00
C 08 J 5/18		C 08 J 5/18
C 25 B 13/08	CEZ 3 0 1	C 25 B 13/08 3 0 1
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 3 5 頁)		
(21)出願番号 特願平8-514813	(71)出願人 ケース ウェスタン リザーブ ユニバーシティ	
(86)(22)出願日 平成7年(1995)10月31日	アメリカ合衆国 44106、オハイオ州、クリーブランド、アデルバート ロード・2	
(85)翻訳文提出日 平成9年(1997)5月1日	040	
(86)国際出願番号 PCT/US95/14082		
(87)国際公開番号 WO96/13872		
(87)国際公開日 平成8年(1996)5月9日		
(31)優先権主張番号 08/332,869	(72)発明者 サビネル, ロバート エフ.	
(32)優先日 1994年11月1日	アメリカ合衆国 44139、オハイオ州、ソーラン、ブランズル レーン 34504	
(33)優先権主張国 米国(US)	(72)発明者 リット, モートン エイチ.	
	アメリカ合衆国 44118、オハイオ州、ユニバーシティ ハイツ、チャーニード 2575	
	(74)代理人 川北 武長	最終頁に続く

(54)【発明の名称】プロトン伝導性ポリマー

(57)【要約】
本発明は、100℃を越える温度で安定なプロトン伝導性ポリマーを含有する固体ポリマーを形成する固体ポリマー電解質膜に関するものである。また本発明は、電解質膜および燃料電池におけるそのような機能の適用に関するものである。特に本発明は、好適なポリマー電解質としてのポリベンズイミダゾールの使用に関するものである。

11. 100℃を超える温度でプロトンを伝導可能な、強酸と複合体を構成する塩基性ポリマーを含有する高温型プロトン伝導性ポリマー。

12. 前記塩基性ポリマーが芳香族ポリマーである、請求項11に記載の高温型プロトン伝導性ポリマー。

13. 前記塩基性ポリマーが、ポリベンズイミダゾール、ポリ(ピリジン)、ポリ(ピリミジン)、ポリミダゾール、ポリベンゾチアゾール、ポリベンゾキサゾール、ポリオキサジアゾール、ポリキノリン、ポリキノキサリン、ポリチアジアゾール、ポリ(テラザビレン)、ポリオキサゾール、ポリチアゾール、ポリビニルビリジンおよびポリビニルミダゾールから選択されるものである、請求項11に記載の高温型プロトン伝導性ポリマー。

14. 前記塩基性ポリマーが、ポリ(ピリミジン)、ポリベンズイミダゾール、ポリベンゾキサゾール、ポリ(ピリジン)、およびポリベンズイミダゾールから選択されるものである、請求項11に記載の高温型プロトン伝導性ポリマー。

15. 前記塩基性ポリマーがポリベンズイミダゾールである、請求項11に記載の高温型プロトン伝導性ポリマー。

16. 前記強酸が、硫酸またはリン酸である、請求項11に記載の高温型プロトン伝導性ポリマー。

17. 水素または直接メタノール型燃料電池であって、

(a) アノードと、

(b) カソードと、

(c) 100℃を超える温度でプロトンを伝導する、酸によってドープした塩基性ポリマー電解質膜を備えた燃料電池。

18. 前記ポリマー電解質膜は低い燃料透過性を示すものである、請求項17に記載の水素または直接メタノール型燃料電池。

19. 前記の酸によってドープした塩基性ポリマー電解質が、ポリベンズイミダゾール、ポリ(ピリジン)、ポリ(ピリミジン)、ポリミダゾール、ポリベンゾチアゾール、ポリオキサジアゾール、ポリキノキサリン、ポリチアジアゾール、ポリ(テラザビレン)、ポリオキサゾール、ポリキノリ

ン、ポリキノキサリン、ポリチアジアゾール、ポリ(テラザビレン)、ポリオキサゾール、ポリチアゾール、ポリビニルビリジンおよびポリビニルミダゾールから成る群から選択される塩基性ポリマーから誘導したものである、請求項17に記載の水素または直接メタノール型燃料電池。

20. 前記塩基性ポリマーが、ポリ(ピリミジン)、ポリミダゾール、ポリベンゾキサゾール、ポリ(ピリジン)、およびポリベンズイミダゾールから成る群から選択されるものである、請求項17に記載の水素または直接メタノール型燃料電池。

21. 前記の酸によってドープした塩基性ポリマー電解質がポリベンズイミダゾールから誘導したものである、請求項17に記載の水素または直接メタノール型燃料電池。

22. 前記酸が強酸である、請求項17に記載の水素または直接メタノール型燃料電池。

23. 前記酸が、硫酸またはリン酸である、請求項17に記載の水素または直接メタノール型燃料電池。

24. 酸によってドープした塩基性ポリマーを含有する固体ポリマー電解質膜を含む燃料電池。

25. 前記塩基性ポリマーが、ポリベンズイミダゾール、ポリ(ピリジン)、ポリ(ピリミジン)、ポリミダゾール、ポリベンゾチアゾール、ポリベンゾキサゾール、ポリオキサジアゾール、ポリキノキサリン、ポリチアジアゾール、ポリ(テラザビレン)、ポリオキサゾール、ポリチアゾール、ポリビニルビリジンおよびポリビニルミダゾールから成る群から選択されるものである、請求項24に記載の酸燃料電池。

26. 前記塩基性ポリマーが、ポリ(ピリミジン)、ポリミダゾール、ポリベンゾキサゾール、ポリ(ピリジン)、およびポリベンズイミダゾールから成る群から選択されるものである、請求項24に記載の酸燃料電池。

27. 前記塩基性ポリマーがポリベンズイミダゾールである、請求項24に記載の酸燃料電池。

2.8. 前記固体ポリマー電解質膜がリン酸でドープしたポリベンズイミダゾールを含む、請求項2.4に記載の酸燃料電池。

2.9. 酸によってドープした塩基性ポリマーを含有する固体ポリマー電解質膜を含む電解質電池。

3.0. 前記塩基性ポリマーが、ポリベンズイミダゾール、ポリ(ビリジン)、ポリ(ビリミジン)、ポリミダゾール、ポリベンゾチアゾール、ポリベンゾキサゾール、ポリオキサジアゾール、ポリキノリン、ポリキノキサン、ポリチアジアゾール、ポリ(テトラヒレン)、ポリオキサゾール、ポリチアゾール、ポリヒルビルビリジンおよびポリヒルイルミダゾールから成る群から選択されるものである、請求項2.9に記載の電解質電池。

3.1. 前記塩基性ポリマーが、ポリ(ビリジン)、ポリミダゾール、ポリベンゾオキサゾール、ポリ(ビリジン)、およびポリベンズイミダゾールから成る群から選択されるものである、請求項2.9に記載の電解質電池。

3.2. 前記塩基性ポリマーがポリベンズイミダゾールである、請求項2.9に記載の電解質電池。

3.3. 前記固体ポリマー電解質膜がリン酸でドープしたポリベンズイミダゾールを含む、請求項2.9に記載の電解質電池。

3.4. 少なくとも200mΩのドーバントレベルで強酸を塩基性ポリマーにドーピングすることを含む、100℃を越える温度で安定なプロトン伝導性ポリマーを製造する方法。

3.5. 前記塩基性ポリマーが芳香族である、請求項3.4に記載の方法。

3.6. 前記塩基性ポリマーが、ポリベンズイミダゾール、ポリ(ビリジン)、ポリ(ビリミジン)、ポリミダゾール、ポリベンゾチアゾール、ポリベンゾキサゾール、ポリオキサジアゾール、ポリキノリン、ポリキノキサン、ポリチアジアゾール、ポリ(テトラヒレン)、ポリオキサゾール、ポリチアゾール、ポリヒルビルビリジンおよびポリヒルイルミダゾールから成る群から選択されるものである、請求項3.4に記載の方法。

3.7. 前記塩基性ポリマーが、ポリ(ビリミジン)、ポリミダゾール、ポリベンゾオキサゾール、ポリ(ビリジン)、およびポリベンズイミダゾールから成る群から選択されるものである、請求項3.4に記載の方法。

3.8. 前記塩基性ポリマーがポリベンズイミダゾールである、請求項3.4に記載の方法。

3.9. 前記酸が強酸である、請求項3.4に記載の方法。

4.0. 前記酸が、硫酸またはリン酸である、請求項3.4に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

プロトン伝導性ポリマー

発明の分野

本発明は高温で動作させる燃料電池に有用な固体ポリマー電解質に関する。さらに詳細には、本発明は液体燃料で動作する燃料電池に使用する場合に、少なくとも200℃までの温度においてプロトンを導通する能力を持つたポリマー電解質の使用に関する。

発明の背景

過去10年間、ナフィオン[Nafion]のようなハーフルオロスルホン酸ポリマー電解質の開発と特性解明に相当な努力が注がれてきた。こうした努力によりポリマー電解質膜(PEM)は燃料電池や水の電気分解装置のような電気化学的装置の使用において、従来の電解質に比べて多くの利点を提供するものであることが明らかとなった。ただし不融合などに、これらの電解質はイオン伝導性を保つためには水和物の形を保たなければならないため、それらの最高作動温度が常圧で100℃に制限される。

したがってこれら公知のPEM材料の欠点は、100℃を超える温度において高い伝導度を有するポリマー電解質が有用とされるシステムにおいて特に問題となる。そのような用途の1つは有機燃料(メタン、メタノールなど)から改質して取り出される水素を利用するH₂/O₂燃料電池であり、これは電極触媒を被毒する量のCOを発生するものである。もう1つの用途は、直接式メタノール燃料電池である。現在の直接式メタノール-空気燃料電池の構成は、メタノールアノードに対して十分に活性で、かつ触素カソードに対してそれよりは活性の低い触媒がないために甚だしく制限されたものとなっている。これは運転温度約100℃またはそれ以下で運転されている燃料から発生する一酸化炭素によって触媒が被毒されることに直接起因するものである。

公知のPEMメタノール-空気燃料電池の別の欠点は、メタノールが膜を通してアノードからカソードへ大量にクロスオーバーすることに起因して、燃料と酸素の化学反応による効率の低下とこの結果生じるカソードの減極が起り、燃料電池の性能が低くなることがある。

固体ポリマー電解質の使用は、これらの触媒の安定性および活性の問題を克服する新たな方策を提供するものである。ただし、選定するポリマーは200℃近い温度で安定かつ適度なイオン伝導性を保ち、アノード/カソード被毒作用がないものでなければならない。さらに、そのようなポリマー類はクロスオーバーにより起る効率低下を抑えるために、低いメタノール透過性などその他の望ましい特性も備えたものでなければならない。

安定な酸とともに複合体を形成することができる塩基を含むポリマー類、または酸性基を含むポリマー類を含有するフィルムが、公知のPEMやその他の従来の電解質に代わる有用な代替物を提供しうるものであることが明らかとなった。リン酸または硫酸のような強酸でドープされたポリベンズイミダゾール(PBI)が好適なポリマーの一例である。その他の好適な芳香族ポリマー類とならんで、酸と複合体を形成するのに充分な塩基性のポリベンズイミダゾール類は、優れた酸化および熱安定性を示し、これらの特性は少なくとも200mΩ1%のレベルでドープすることによりさらに強化される。これらのポリマーは水活性が低いことを要し、これによって水の沸点によって動作温度が制限されることが避けられる。高温、すなわち少なくとも200℃までの温度で運転できることはまだアノード/カソード被毒の可能性を減らすことにもなる。さらに、それらの材料はメタノール蒸気によるメタノール膨潤性が低く、また高いガラス転移温度を有するために、メタノールのクロスオーバーによる悪影響を著しく受けることがない。

したがって本発明の目的の1つは、触媒の安定性および活性に関連する既知の問題点のない固体ポリマー電解質を提供することにある。本発明のもう1つの目的は、少なくとも200℃までの温度において安定かつ適度なイオン伝導性を保つ固体ポリマー電解質を提供することにある。本発明のさらなる目的は、直接式メタノール燃料電池に好適に使用でき、メタノールのクロスオーバーによる効率低下を起こすことになるメタノールの透過性が高くない固体ポリマー電解質を提供することにある。

発明の概要

本発明は100°Cを超える温度で安定なプロトン伝導性ポリマーを含む固体ポリマー電解質膜に関し、当該ポリマーは強酸で複合化された塩基性ポリマーであるか、または酸性ポリマーである。本発明はさらにそのような膜を電解電池および酸燃料電池で使用することにも関わる。特に、本発明はポリベンズイミダゾールを好適なポリマー電解質膜として使用することに関する。

図面の簡単な説明

図1はリン酸をドープしたPB1膜の伝導性を温度および水の分圧の関数として示したグラフである。

図2はドープしていないPB1膜の熱重量分析走査図である。

図3は20mol%の硫酸をドープしたPB1膜の熱重量分析走査図である。図4はリン酸をドープしたPB1膜の機械的分光を示すグラフである。図5a-5cはPB1燃料電池の分極および電力密度曲線を示すグラフであり、図5aは電池電圧を電流の関数として示し、図5bはカソードおよびアノード電位をそれぞれ示し、図5cは電池の電力を電流密度の関数として示したものである。

図6はメタノール：水燃料と酸化体として酸素を使用して運転されるPB1燃料電池の分極曲線を示したグラフであり、PtアノードとPt/Ruアノードの比較を示している。

発明の詳細な説明

本発明は触媒の安定性および伝導性に関する既知の問題を克服するために、少なくとも200°Cまでの温度において安定であり、かつ十分なイオン伝導性を保つ新規な固体ポリマー電解質に関する。具体的には、本発明は安定な酸とともに複合体を形成することができる塩基を含むポリマー類、または酸性基を含むポリマー類に關し、それらがメタノール-空気燃料電池の固体ポリマー電解質膜として好適に使用できる膜を形成するのに使用できるものに關する。そのようがリマーの例としては、下記に規定されるものではないが、ポリベンズイミダゾール、ポリ(ビリジン)、ポリミダゾール、ポリベンゾチアゾール、ポリ(ビリジン)、ポリ(ビリミジン)、ポリミダゾール、ポリベンゾオキサゾール、ポリオキサジアゾール、ポリキノキサリン、ポリチアジアゾール、およびポリ(テトラザビレン)などがある。

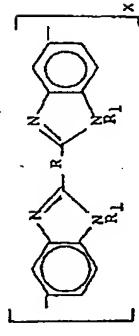
ール、ポリベンゾオキサゾール、ポリオキサジアゾール、ポリキノキサリン、ポリチアジアゾール、およびポリ(テトラザビレン)などがある。この中で特に興味深いのは、リン酸または硫酸のような強酸でドープしたポリベンズイミダゾール(PB1)である。これらのポリマー膜は優れた酸化および熱安定性を示し、さらにこれらの特性はポリマーの酸特性によって強化される。

本発明による固体ポリマー電解質膜は100°Cを過る温度、少なくとも200°Cまでの温度において安定な化学的および電気的特性を示し、良好な機械的および膜特性を有し、また高いプロトン伝導性および低い燃料透過性を有し、かつ非常に低い水活性のもとでプロトンを伝導する能力を有する。本発明で使用されるポリマーは、安定な酸とともに複合体を形成することができる塩基を含むポリマーである。たとえば、リン酸または硫酸のような強酸または安定な酸をドープしたPB1ポリマーは、従来のリン酸システムでは酸が単にポリマー系中の不活性な第二相の孔の中に保持されるだけのものであるのに対し、ポリマー中に酸を溶解した单一層システムを容易に形成するポリマー電解質となる。

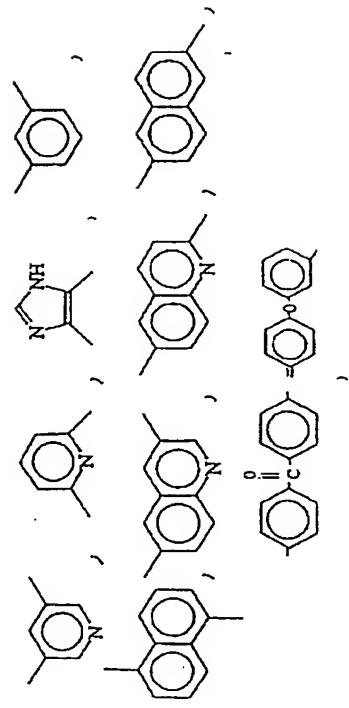
現在公知の市販スルホン酸イオノマー類、たとえばナフイオン117[Nafion 117]およびダウ560[Dow560]は、スルホン酸基のイオン化により発生するプロトンの溶解を水に依存している。このポリマー類が1気圧で100°C以上の温度に曝されると、ヒドロニウムイオンを溶解している水も含めて水分が失われる。そして膜が収縮し、伝導性が失われる。加圧システムを使用すれば使用可能温度範囲を広げることができが、これはシステム全体の効率、サイズおよび重量を犠牲にすることになる。たとえば、水の圧力を約2気圧にすれば120°Cの温度で使用することができる。さらに200°Cの運転温度にしようとすれば、こうした膜に要求される圧力は実際に使用できる範囲をはるかに超えてしまうことになる。

安定な酸とともに複合体を形成する好適な塩基性ポリマーとしては、ポリベンズイミダゾール、ポリ(ビリジン)、ポリミダゾール、ポリベンゾチアゾール、ポリ(ビリジン)、ポリ(ビリミジン)、ポリミダゾール、ポリベンゾオキサゾール、ポリオキサジアゾール、ポリキノキサリン、ポリチアジアゾール、およびポリ(テトラザビレン)などがある。

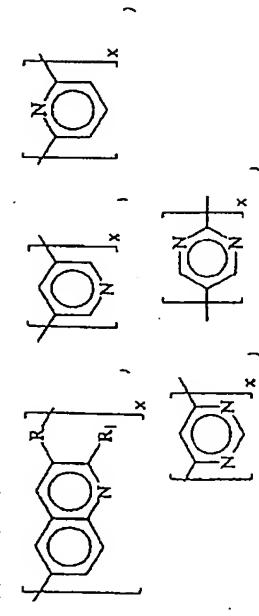
これらのポリマー類は下記のように種々の官能基を含むものであるが、ポリベンズイミダゾールポリマーを例にとると：



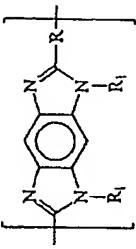
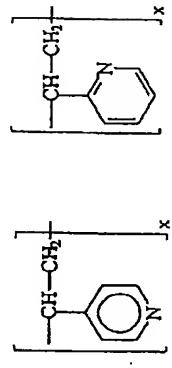
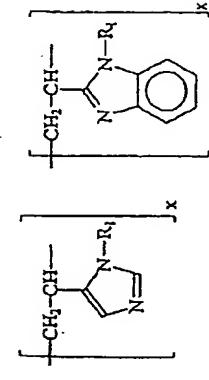
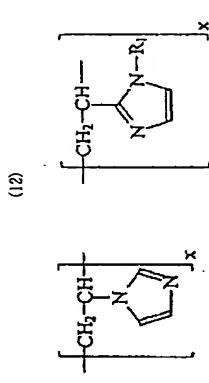
ここでR₁は：



、アルカン鎖、フルオロアルカン鎖などの結合鎖である。その他の塩基性ポリマー類の例を以下に示す：



下記のポリマー類は200°Cで長期に使用した場合には上記のものよりやや安定性に欠けるが、100°C以上程度の低い温度では十分に機能するものである：



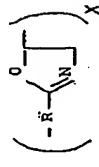
ここでR₁=H、アルキル、フェニル、ビリジルであり、それぞれ互いに他のR₁結合と独立したものである。

同様に機能する別の好適なポリマーはポリベンゾピスイミダゾールであり：

ここでR₁およびR₂は前記の通りである。

上記ポリマーにおいてさらにNR₁の機能はXで置換することができ、この場合X=0またはSである。

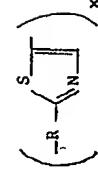
上記の塩基性ポリマー類はそれ自身が容易にプロトン化され、分子が芳香族基だけ構成されている場合にはさらに優れた熱安定性を示す。前記R₁、R₂、およびX基で置換できるその他好適な塩基性ポリマー類としてはオキサゾール類：



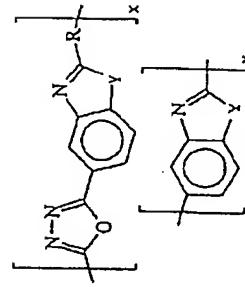
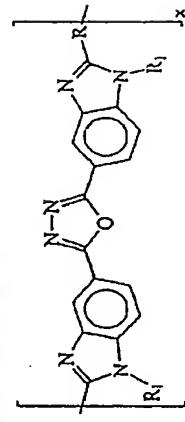
することができる。

前記の中で好ましい塩基性ポリマーはポリ(ビリミジン)、ポリミダゾール、およびポリベンソオキサゾールであり、最も好ましい塩基性ポリマーは以下の開示において例示として使用するポリベンズイミダゾール、ならびにポリ(ビリジン)である。

好適なポリマー類としてはまた酸性ポリマー類、即ち酸基を含むポリマー類、例えば、スルホネート、ホスホネート、ポロネートなどが挙げられる。例えは、チアゾール類：



ポリ(オキサジアゾール類)およびチアジアゾール類があり、これら2つは主たる塩基として、かつベンズイミダゾール、ベンゾオキサゾールおよびベンゾチアゾールポリマー類の結合基の働きをする。



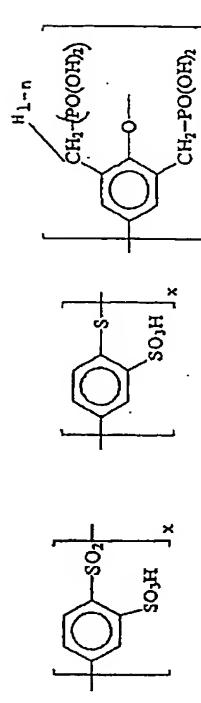
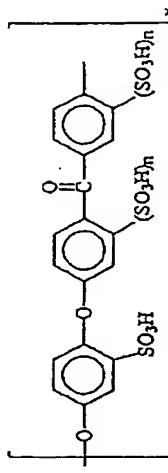
上記した結合は全ての可能な位置で使用することができ、当業者に知られているように、使用可能な何れかの基を利用して共重合体を形成することができる。前記の中ではキノキサリソ類が最も望ましくないものであるが、これは上記したポリマー類の中では最も塩基性が低いからである。ただしドープすればP E Mとして十分に機能するものである。本発明で使用する、希酸で溶解性を示すこれらのポリマー類は、フリーラジカル架橋結合を含む多くの公知の架橋結合法のいずれかによつて膜中に架橋結合を作ることによりさらに安定なものと

することができる。

前記の中で好ましい塩基性ポリマーはポリ(ビリミジン)、ポリミダゾール、およびポリベンソオキサゾールであり、最も好ましい塩基性ポリマーは以下の開示において例示として使用するポリベンズイミダゾール、ならびにポリ(ビリジン)である。

好適なポリマー類としてはまた酸性ポリマー類、即ち酸基を含むポリマー類、例えば、スルホネート、ホスホネート、ポロネートなどが挙げられる。例えは、チアゾール類：

好適なポリマー類としてはまた酸性ポリマー類、即ち酸基を含むポリマー類、例えば、スルホネート、ホスホネート、ポロネートなどが挙げられる。例えは、チアゾール類：

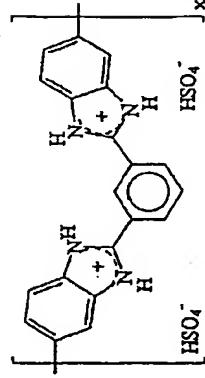


および類似のポリマー類であり、ここでRは前記の通りであり、Yは-0-、-S-、-SO₂-、-CH-またはCH₂またはCH₃であり、nは0または1である。

ここで示したすべてのポリマー類は、ポリベンズイミダゾールを除いてすべて硫酸基を含むが、これらはホウ酸基またはリン酸基を使用しても作ることができ。これはポリマー骨格をハログン化し、それらをトリアルキルまたはアリールホウ酸塩、あるいはトリアルキルまたはアリールリン酸塩と反応させることにより得ることができる。

前記の中では、酸基を含むポリマーとして最も好ましいものである。好ましいP E Mポリベンズイミダゾール膜は、硫酸またはリン酸のような強酸をドープしたポリベンズイミダゾールフィルムを合成することによって作られる

が、酸アニオンがプロトン化したポリベンズイミダゾールに結合したポリマーとするために硫酸またはリン酸のような強酸をドープする。プロトンは下記に示すようにベンゾイミダゾール環の中で塩基性窒素原子によりイオン化されている：



一般に、塩基Bを含むポリマー類はリン酸のような強酸によりプロトン化され固体ポリマー電解質となる。



PBIは前述のように覆れた酸化および熱的安定性を有することが知られおり、ドープする酸との反応によってさらに安定化される。硫酸を使用する場合、200°Cを超える温度での反応でベンゼン環がスルホネート化され、 SO_3H 基が付いた形となる。ポリマー化合物の塩基部位の間を動きまわるプロトン、および/または吸収された遊離酸がイオン伝導性を高める。さらにこれらの中のハイヤ特性は、その材料が單一相態であることから、非極性フルオロカーボン/極性イオン性膜の二相からなるものと比較して高い。“單一相態”とは、極性相と非極性相で構成される二相系との対比で、單一物質の微視的連続マトリックスを意味する。

メタノールなど適当な燃料を使用した燃料電池においては、このPBIポリマー電解質膜はプロトンを燃料電池から酸素カソードへ導く。改質された水素のような燃料中に存在する一酸化炭素は、燃料電池に一般的に使用されているプラチナ触媒を被毒する。メタノールのような液体燃料では、燃料の酸化プロセスの中間体として一酸化炭素が生成されることから被毒作用が一層強くなる。しかしながら、200°Cに近い高温になると電池の作動により一酸化炭素が酸化されて二

酸化炭素となり、一酸化炭素の被作用があつても触媒活性は著しく強められる。しかしながら本発明以前には、少なくとも200°C近い温度で運転可能なプロトン伝導性ポリマー電解質はなかった。

PBIポリマーの前述の特性は、ポリマー電解質膜として好適に使用できる前記のその他のポリマー類にも見られる。たとえば、ポリベンズイミダゾール、ポリ(ビリジン)、ポリ(ピリミジン)、ポリイミダゾール、ポリベンゾチアゾール、ポリベンゾオキサゾール、ポリオキサジアゾール、ポリキノキサリン、ポリチアゾール、およびポリ(テトラザビレン)は、それぞれ單一相形態を有するものであることから、高いプロトン伝導性と低いメタノール透過程性を示す。

以下本発明を好ましい実施態様、すなわちポリベンズイミダゾールポリマーの使用例を参照しながら説明する。以下の実施例および関連試験データは単なる例示であり、本発明を限定するものではない。提示したパラメータの変更、ならびに材料の他の特徴や製造法およびその利用法などの可能な変更是当業者には自明のことであり、もしそれらが本明細書および添付のクレームの範囲に入る場合は本発明に包含されるものとする。たとえば、熟練技術者であれば例示したポリマーに代えて前述のような好適なポリマー類を使用して良好な結果を得ることが可能であろう。

PEMの調製

$LiCl$ (2%) を含有するジメチルアルセトアミド (DMAc) 中にポリマー (20%) を溶解し、ガードナーナイフを用いて清浄なガラス板上にのばしてポリベンズイミダゾールの膜を調製した。その膜を空気中で15分間、140°Cで加熱した。膜をガラス板から取り、真空オーブン中で一晩、90°Cで加熱し膜を乾燥させた。その後、水を用いて膜から $LiCl$ を抽出した。水溶液からの酸吸収により H_2SO_4 または H_3PO_4 を膜にドーピングした。

本発明によるPBIの性能をより完全に示すために、他のポリマー電解質膜を得て、同様のテスト条件で評価した。下記のテストでは、ナフィオン膜を以下のようにして調製した。デュポン社からナフィオン117(酸型)膜入手し、沸騰水に4時間浸すことによって水化した。水化した後、サンプルを使用するまで

蒸留水中に置くか、またはリソ酸にて平衡状態とした。

導電率の測定

4点プローブの装置にて導電率の測定を行った。この装置では、2個の白金箔電極を3cm(L)×0.5cm(W)のポリマーサンプルの端部に固定した。これらの電極はサンプルに電流を流すのに使用した。印加電流の大きさと周波数はPAR173型ボンシオスタット/ガルバノスタットおよびWavelette 186型信号発生器を使用して制御した。1cm離した2本の白金線(直径:0.5mm)を使用して、サンプルの中央における電圧低下を測定した。電圧測定は、3以上の電流レベルでい、電圧-電流挙動が抵抗性であることを確認した。電流は2つの異なる周波数100および1000Hzで印加した。周波数依存性は観察されなかった。装置全体を密閉したステンレス鋼製の容器内に入れた。

この容器をオープン内に置くとともに、ガスマニホールドシステムに接続し、サンプルに接触するガス相の温度、圧力および組成を制御できるようにした。セルを部分的に排気した後、隔膜を介して充分な水を注入し、必要とする水分圧を生じさせ、これにより、100°Cを越える温度での水の分圧を閑数とした測定を行った。

各膜について170°C、400torrの水の分圧で行った導電率テストの結果を表1に示す。100mA/cm²で燃料電池を作成させた場合の導電率と電圧低下が示されている。PB1のサンプルは約250mol1%のH₂SO₄、即ち、各ポリマー繰り返し単位に対して約2.5分子のH₂SO₄を含んでいた。

表 1
膜導電率

膜/電解質	条件	導電率 Ω ⁻¹ cm ⁻¹	導電率 Ω ⁻¹ cm ⁻¹ 100mA/cm ² での電圧損失
ナフイオン	SAT 80°C H ₂ O	0.07	29mV
ナフイオン	400 torr H ₂ O	0.0036	555mV (8mV)
PBI/ H ₂ SO ₄	400 torr H ₂ O	0.02	25mV (2mV)
PBI/ H ₂ PO ₄	408 torr H ₂ O	0.01	50mV

リソ酸をドープしたポリベンゼイミダゾール材料についての導電率テストの結果を、温度および水の分圧の閑数として図1にも示す。このPB1のサンプルは約3.4mol1%のH₃PO₄、即ち、各繰り返し単位に対して約3.34分子のH₃PO₄を含んでいた。このグラフでは、130°C~197°Cの温度について、水の活性の閑数として導電率が描かれている。温度および水の活性とともに導電率が増加する。導電率が大きい程、燃料電池での抵抗損失が低下し、効率が高くなる。導電率は、少なくとも同様な条件下でのナフィオンの導電率よりも大きいオーダーである。

透過性の測定

閉容積(closed volume)技術を使用して、H₂SO₄でドープした本発明によるPBI膜を通しての酸素の透過性を測定した。リソ酸によって平衡化したナフィオン117および水によって平衡化したナフィオンと同じ方法で透過性を測定した。結果を表2にまとめた。電流密度のコラムは、1気圧の圧力差を駆動力とした時の膜を横切るフラックスと等価な電流密度を表す。この等価電流密度はi=nFNとして計算される。但し、酸素還元反応の場合にはn=4であり、Fはファラデー定数であり、Nはラックスである。

表 2
酸素透過性

膜/電解質	温度(°C)	電流密度(mA/cm ²)
PBI/H ₂ SO ₄	8.0	0.08
ナフィオン117/H ₂ O	8.0	0.6~0.8
ナフィオン117/H ₃ PO ₄	12.3	0.35~0.45
ナフィオン117/H ₃ PO ₄	15.0	0.25~0.67

体供給PEM電池では100mA/cm²であり、D. マリクル (Maricle) ら、Electrochemical Societyの増補アブストラクト、V.O. 1.94-1、p. 58、Pennington, NJ (1994年) での液体供給PEM電池では100ASFで100mA/cm²である。

表 3

ドープしたポリベンズイミダゾールの透過性

ドープ H ₂ SO ₄	ガス メタノール	温度 (°C)	透過性	透過CD (cm ² /cm ³)
H ₂ SO ₄	メタノール	8.5	175, 320	7, 18
H ₂ SO ₄	メタノール	13.0	139, 156	5, 6
H ₃ PO ₄	メタノール	13.0	183, 186	7, 7
H ₃ PO ₄	メタノール	15.5	270	11
H ₂ SO ₄	水	13.0	9000, 10000	—
H ₃ PO ₄	水	14.0	4400	—
H ₃ PO ₄	水素	15.0	180	2
H ₂ SO ₄	酸素	12.5	11.20	0.3, 0.6
H ₃ PO ₄	酸素	14.0	10	0.3

透過係数はバーレル (barrer) で与えられる。

1バーレル=10⁻¹⁰cm³ (STP) cm/cm²s cmHg

複数の記入は複数のサンプルから得た結果を示す。

等価電流密度は1気圧の圧力差における値。

H₂SO₄のドーピングのレベルは24.7mol%。H₃PO₄のドーピングのレベルは33.8mol%。

熱安定性の測定

熱重量分析 (TGA) を使用して、ポリベンズイミダゾールの熱安定性を調べるとともに、PBI膜と硫酸との間の反応を追った。図2は、窒素中のドープしていないPBI膜についてのTGAスキャンを示す。加熱速度は10°C/分であった。PBI膜は約80°Cで水分を消失し、550°Cで熱劣化を起こした。約2

リン酸で平衡化したナフィオンの100°Cを超える温度での酸素透過性は、水で平衡化したナフィオンの80°Cでの酸素透過性と似通っている。これらの透過性は、リン酸中の酸素の透過性よりも勝っている。したがって、ナフィオンの存在によってカソードの性能が向上する。これは酸素が触媒部位をより簡単に横切ることができるのである。酸素は溶解度が低いため、酸素のクロスオーバーパークは心配ない。良好なバリア特性を示すものと予想されたがリベンズイミダゾール材料の酸素透過性が一番低かった。しかし、燃料電池のアリケーションではこれらの透過性でも適切である。

酸をドープしたPBI中での他のガスの透過性を表3に示す。PBIについてのメタノールクロスオーバー率は5~11mA/cm²のオーダーである。このクロスオーバーの量は下記の電池に比べて低い。すなわち、S. カトー (Kato) ら、J. Membrane Science, 72 (1992年) におけるリバーベイバーレーションのデータに基づく250mA/cm²の測定によって示されて

いる、ナフィオン117を有する液体供給直接メタノール燃料電池の80°Cにおける値は100~250mA/cm²であり、S. ナラヤナン (Narayanan) ら、Electrochemical Societyの増補アブストラクト、V.O. 1.93-2、p. 126、Pennington, NJ (1993年) での液

0 m o 1 %の硫酸でドープしたPB IのTGAを図3に示す。分析結果は、100 °Cで水分を消失し、重量の減少は30 °Cおよび41.5 °Cから2回さらに生じたことを示している。330 °Cの最初の減少は、酸とPB Iが反応してスルホン酸基を発生したためであり、2回目の減少は恐らくポリマーからSO₂またはSO₃が消失したためである。熱劣化に起因する重量の減少は600 °Cに移動しており、これは吸収した酸との反応により膜の熱安定性が改善されたことを示す。

図4は、320 m o 1 %のリン酸でドープしたPB I膜（この膜は約50重量%リン酸である）の動機械的分光を示す。加熱前の室温でのモジュラスは、ガラス質ポリマーとしては普通である。最初の加熱において、モジュラスが低下し、約2×10⁹パスカルの高原部に達する。160 °C～200 °Cの間にモジュラスが約8×10⁸パスカルに落ちて高原部に達した。2回目の加熱により、最初は高かったモジュラス（1×10¹⁰パスカル）が150 °Cで低下し始め、1×10⁹パスカルの高原部に達した。燃料電池として使用される場合、PEMのモジュラスは3×10⁹になるであろう。この値は、150 °Cにおいてナフィロンに比べ約10⁴倍高い値である。膜が堅いので、燃料電池内に設置した時の変形を伴うことなく膜を薄くできる。膜が薄くなることにより電気抵抗が低くなり、効率が向上する。

図5は、水素と酸素により150 °Cで動作するPB I燃料電池の分極と電力密度曲線を示す。膜は470 m o 1 %のH₃PO₄をドープした0.075 mmのPB I膜であった。ガスを非常に低いレベル（20 °C O₂, 48 °C H₂）で显示させた。白金を炭素上に支持した電極（0.5 mg Pt/cm²）を有する1平方センチのマイクロ燃料電池内で行った。図5には電池電圧が電流の関数として示されている。IR-フリーカーブは、膜の抵抗を差し引いたデータを表す。

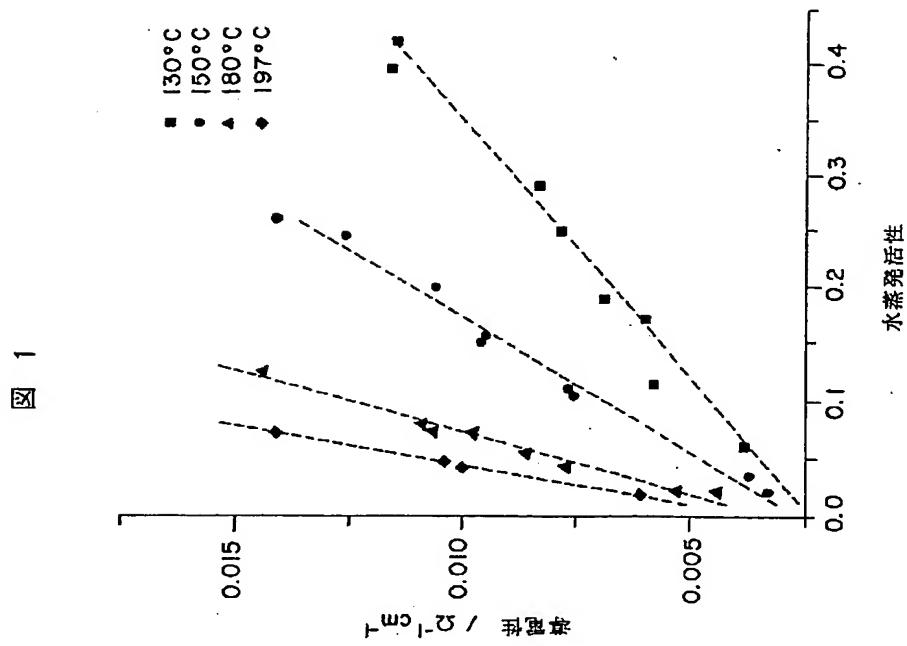
この曲線は、電極の効率を示す（高い電圧値では効率がより高くなる）。燃料電池のパワーは電圧と電流との積であり、これを図5Cに示す。この曲線は、約700 mA/cm²において電力が約0.25 W/cm²の最大値に達することを示している。動作温度および実質的にガスの加湿を行っていないことを考慮すると、この電力レベルはPEM燃料電池としては非常に高い。図5Bの極性はカソ

ードとアノードの電位を示し、電極の電圧降下は非常に小さく、10 mA/cm²未満あることを表している。この燃料電池は最適化されておらず、より薄い膜を使用し、かつ電極の構造をより良いものにすることによって性能を改善できる。

図6は、メタノールと水の混合体を燃料とし酸素を酸化体として動作するPB I燃料電池の分極曲線を示す。カーリードは炭素上にPtを4 mg/cm²の割合で有するもので、アノードは1.2 mg/cm²のPt/Ru合金であった。膜は450 m o 1 %のH₃PO₄をドープした0.075～0.09 mmのPB I膜であった。比較のため、Ptブラック触媒を有するアノードについても報告している。この最適化されていない150 °Cで動作するメタノール燃料電池では、100 mA/cm²において0.3ボルトの電池電圧が得られた。

本発明を例によって述べた。上記の詳細な記載を読みかつ理解することによつて变形および変更を行えることは明らかである。添付の請求の範囲およびこれと均等の範囲に入るものであれば、本発明はそれらの変形および変更を包含するものと解釈される。

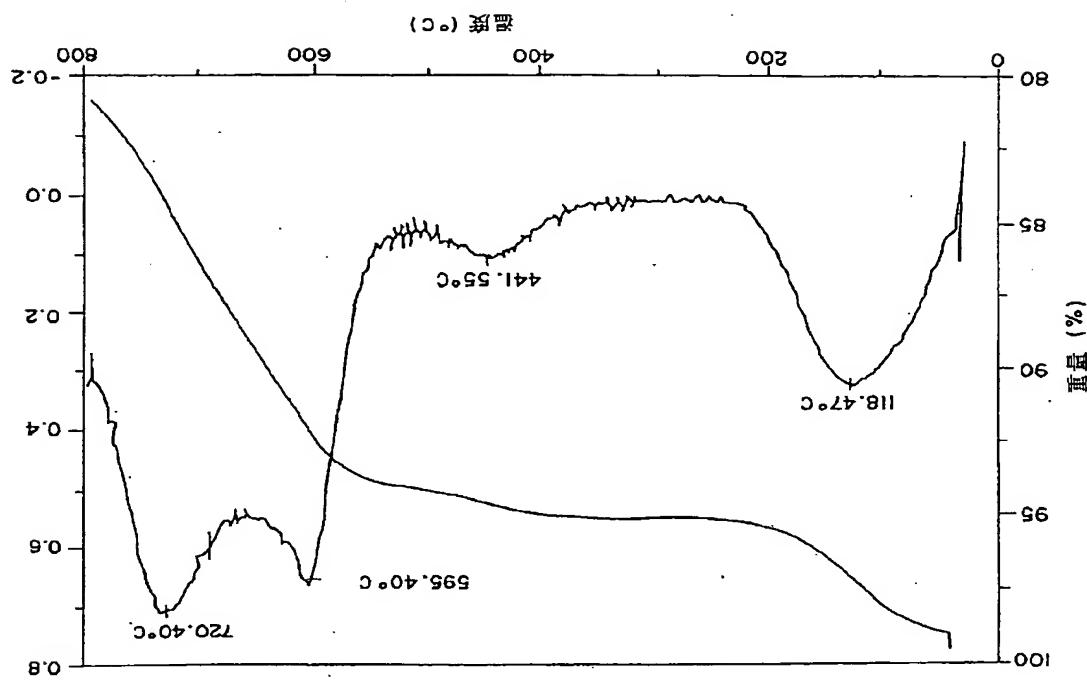
〔図1〕



〔図2〕

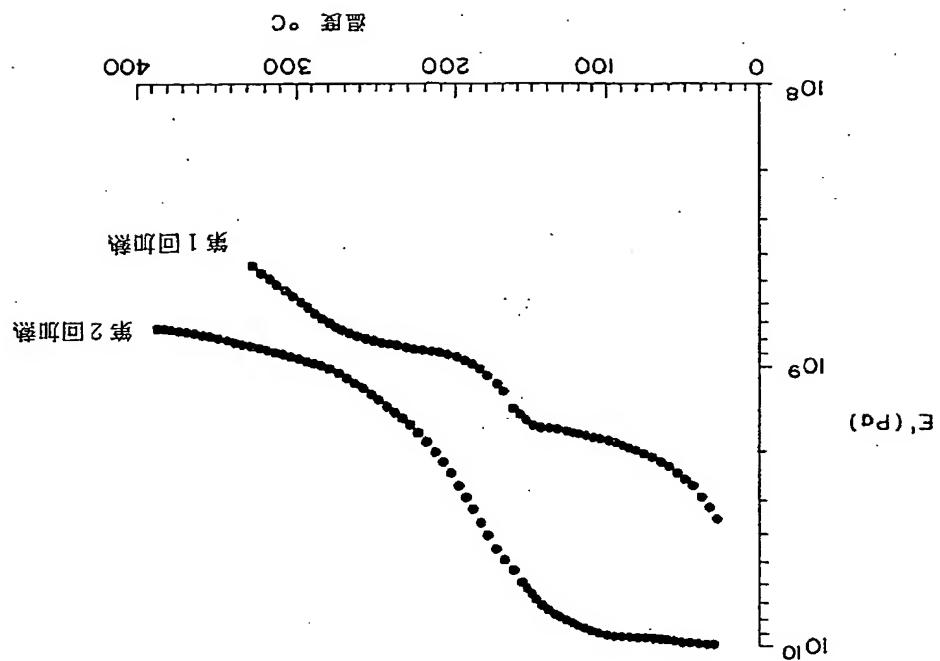
図2

〔図2〕

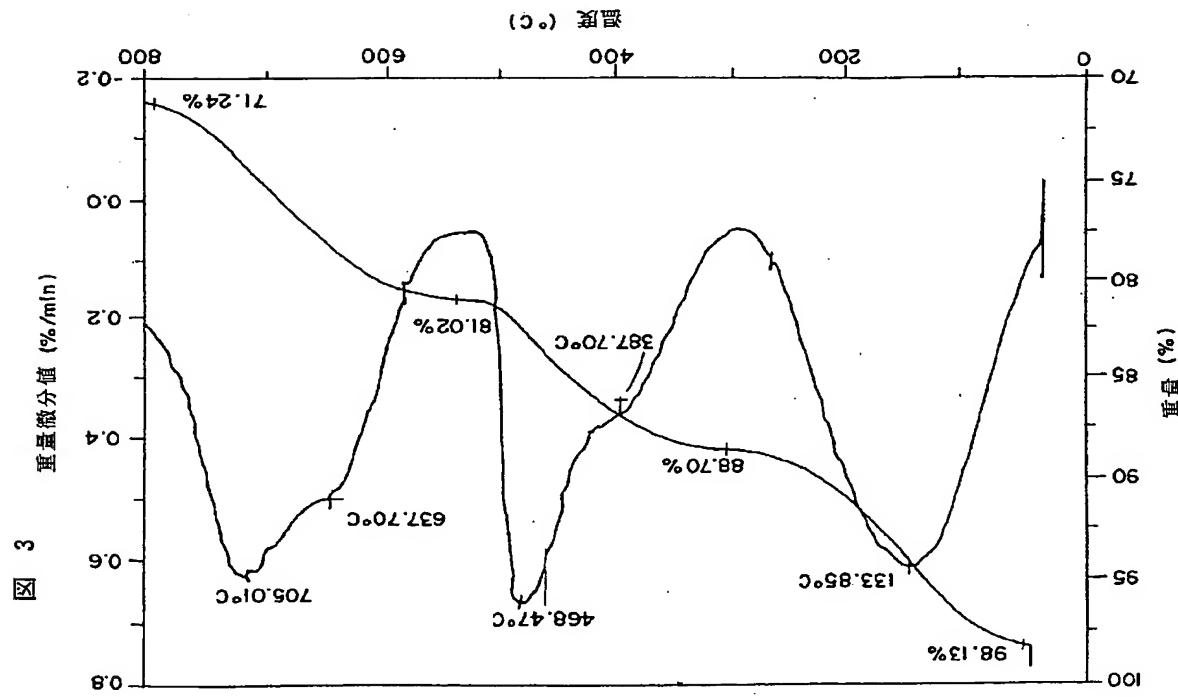


[図4]

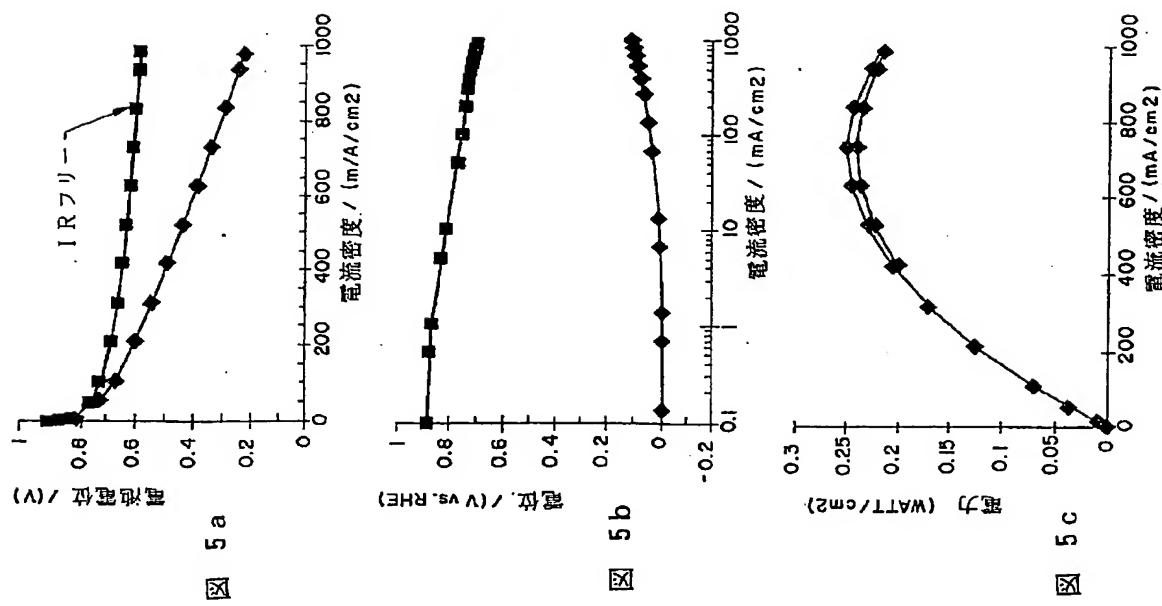
図4



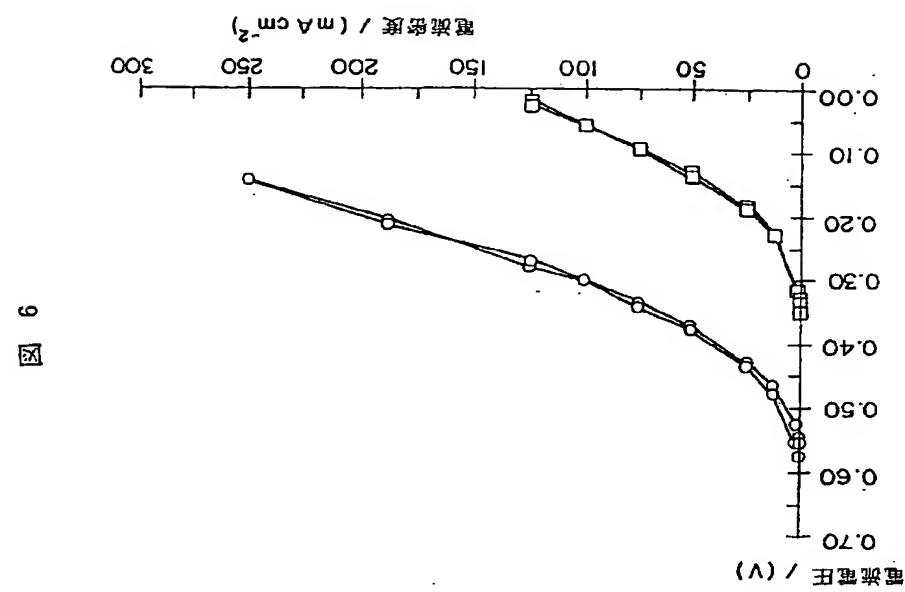
[図3]



[図5]



[図6]



【手続補正書】特許法第184条の8第1項

【提出日】1996年5月7日

【補正内容】

請求の範囲

電解質膜。

1. 100℃を越える温度で安定なプロトン伝導性ポリマーを含有し、前記プロトン伝導性ポリマーが、少なくとも200mol%の酸ドーピングレベルで強酸をドープしたポリマーである固体ポリマー電解質膜。

2. 前記プロトン伝導性ポリマーが、少なくとも200mol%の酸ドーピングレベルで強酸をドープしたポリマーである、請求項1に記載の固体ポリマー電解質膜。

3. 前記塩基性ポリマーが、ポリベンズイミダゾール、ポリ(ビリジン)、ポリ(ヒミシン)、ポリミダゾール、ポリベンズイミダゾール、ポリベンゾキサゾール、ポリオキサジアゾール、ポリキノノリノン、ポリチアジアゾール、ポリ(テトラサビレン)、ポリオキサゾールおよびポリチアゾールから成る群から選択されるものである、請求項1に記載の高温型プロトン伝導性ポリマー。

4. 前記ポリマーが、ポリ(ビリジン)、ポリベンズイミダゾール、ポリベンゾキサゾール、ポリ(ヒミシン)、およびポリベンズイミダゾールから成る群から選択されるものである、請求項2に記載の固体ポリマー電解質膜。

5. 前記ポリマーがポリベンズイミダゾールである、請求項2に記載の固体ポリマー電解質膜。

6. 前記ポリマーが芳香族ポリマーである、請求項2に記載の固体ポリマー電解質膜。

7. 前記強酸が、硫酸またはリン酸である、請求項1に記載の固体ポリマー電解質膜。

8. 前記プロトン伝導性ポリマーが、酸ポリマーである、請求項1に記載の固体ポリマー電解質膜。

9. 前記酸ポリマーが、スルホン酸ポリマー、リン酸ポリマーおよびボロン酸ポリマーから成る群から選択されるものである、請求項1に記載の固体ポリマー電解質膜。

ポリマーから成る群から選択されるものである、請求項8に記載の固体ポリマー電解質膜。

10. 前記酸ポリマーが、スルホン酸ポリマーである、請求項8に記載の固体ポリマー電解質膜。

11. 100℃を越える温度でプロトンを伝導する強酸と複合体を構成するポリマーを含有する高温型プロトン伝導性ポリマー。

12. 前記ポリマーが芳香族ポリマーである、請求項11に記載の高温型プロトン伝導性ポリマー。

13. 前記ポリマーが、ポリベンズイミダゾール、ポリ(ビリジン)、ポリ(ヒミシン)、ポリミダゾール、ポリベンゾキサゾールから成る群から選択されるものである、請求項11に記載の高温型プロトン伝導性ポリマー。

14. 前記ポリマーが、ポリ(ビリジン)、ポリベンズイミダゾール、ポリベンゾキサゾール、ポリ(ヒミシン)、およびポリベンズイミダゾールから成る群から選択されるものである、請求項11に記載の高温型プロトン伝導性ポリマー。

15. 前記ポリマーがポリベンズイミダゾールである、請求項11に記載の高温型プロトン伝導性ポリマー。

16. 前記強酸が、硫酸またはリン酸である、請求項11に記載の高温型プロトン伝導性ポリマー。

17. 水素または直接メタノール型燃料電池であって、

(a) アノードと、

(b) カソードと、

(c) 100℃を越える温度でプロトンを伝導するポリマーは、少なくとも200

mol%の酸ドーピングレベルで強酸をドープしたポリマーである燃料電池。

18. 前記ポリマー電解質膜は低い燃料透過性を示すものである、請求項17

に記載の水素または直接メタノール型燃料電池。

19. 前記の酸によってドープしたポリマー電解質が、ポリベンズイミダゾール、ポリ(ビリジン)、ポリ(ビリミジン)、ポリミダゾール、ポリベンゾチアノール、ポリベンゾオキサゾール、ポリオキサジアゾール、ポリキノリン、ポリキノキサリン、ポリチアジアゾール、ポリ(テトラサビレン)、ポリオキサゾールおよびポリチアゾールから選択されるポリマーから誘導したものである、請求項17に記載の水素または直接メタノール型燃料電池。

20. 前記ポリマーが、ポリ(ビリジン)、およびポリベンズイミダゾール、ポリベンゾオキサゾール、ポリ(ビリミジン)、およびポリベンゾチアノールから成る群から選択されるものである、請求項17に記載の水素または直接メタノール型燃料電池。

21. 前記の酸によってドープしたポリマー電解質がポリベンズイミダゾールから誘導したものである、請求項17に記載の水素または直接メタノール型燃料電池。

22. 前記酸が強酸である、請求項17に記載の水素または直接メタノール型燃料電池。

23. 前記酸が、硫酸またはリン酸である、請求項17に記載の水素または直接メタノール型燃料電池。

24. 酸によってドープしたポリマーを含有する固体ポリマー電解質膜を含む酸燃料電池。

25. 前記ポリマーが、ポリベンズイミダゾール、ポリ(ビリジン)、ポリ(ビリミジン)、ポリミダゾール、ポリベンゾチアゾール、ポリベンゾオキサゾール、ポリオキサジアゾール、ポリキノリン、ポリキノキサリン、ポリチアジアゾール、ポリ(テトラサビレン)、ポリオキサゾールおよびポリチアゾールから成る群から選択されるものである、請求項24に記載の酸燃料電池。

26. 前記ポリマーが、ポリ(ビリジン)、ポリミダゾール、ポリベンゾオキサゾール、ポリ(ビリミジン)、およびポリベンズイミダゾールから成る群から選択されるものである、請求項24に記載の酸燃料電池。

27. 前記ポリマーがポリベンズイミダゾールである、請求項24に記載の酸燃料電池。

28. 前記固体ポリマー電解質膜がリン酸でドープしたポリベンズイミダゾールを含む、請求項24に記載の酸燃料電池。

29. 100℃を越える温度で安定な、酸によってドープしたポリマーを含有し、前記プロトン伝導性ポリマーが、少なくとも200mol%の酸ドーピングレベルで強酸をドープしたポリマーである固体ポリマー電解質膜を含む電解質電池。

30. 前記ポリマーが、ポリベンズイミダゾール、ポリ(ビリジン)、ポリ(ビリミジン)、ポリミダゾール、ポリベンゾチアゾール、ポリベンゾオキサゾール、ポリオキサジアゾール、ポリキノリン、ポリキノキサリン、ポリチアジアゾール、ポリ(テトラサビレン)、ポリオキサゾールおよびポリチアゾールから成る群から選択されるものである、請求項29に記載の電解質電池。

31. 前記塩基性ポリマーが、ポリ(ビリミジン)、ポリミダゾール、ポリベンゾオキサゾール、ポリ(ビリジン)、およびポリベンズイミダゾールから成る群から選択されるものである、請求項29に記載の電解質電池。

32. 前記ポリマーがポリベンズイミダゾールである、請求項29に記載の電解質電池。

33. 前記固体ポリマー電解質膜がリン酸でドープしたポリベンズイミダゾールを含む、請求項29に記載の電解質電池。

INTRODUCTION. 551

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
International application No.
PCT/US95/1462

Form PCT/ISA/210 (2000) 16th edition 1992/93

プロントページの続き

(8) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE,
DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M
C, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG
, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN,
TD, TG), AP(KE, LS, MW, SD, SZ, U
G), AM, AU, BB, BG, BR, BY, CA, C
N, CZ, EE, FI, GE, HU, JP, KG, KP
, KR, KZ, LK, LR, LT, LV, MD, MG,
MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SI, S
K, TJ, TT, UA, UZ, VN

1. JP,11-503262,A(1999)

* NOTICES *

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. *** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

The solid-state polymer electrolyte membrane which contains a stable proton conductivity polymer at the temperature exceeding 1.100 degrees C.

2. Solid-state polymer electrolyte membrane according to claim 1 said whose proton conductivity polymer is basic polymer which doped strong acid on at least 200-mol% acid doping level.
3. Solid-state polymer electrolyte membrane according to claim 2 said whose basic polymer is what is chosen from group which consists of poly PENZU imidazole, Pori (pyridine), Pori (pyrimidine), poly imidazole, polybenzothiazole, poly benzoazole, polyoxadiazole, poly quinoline, poly quinoxaline, poly thiadiazole, Pori (tetra-ZAPIREN), poly oxazole, poly thiazole, polyvinyl pyridine, and polyvinyl imidazole.
4. Solid-state polymer electrolyte membrane according to claim 2 said whose basic polymer is what is chosen from Pori (pyrimidine), poly imidazole, poly benzoazole, Pori (pyridine), and group that consists of poly PENZU imidazole.
5. Solid-state polymer electrolyte membrane according to claim 2 said whose basic polymer is poly PENZU imidazole.
6. Solid-state polymer electrolyte membrane according to claim 2 said whose basic polymer is aromatic series polymer.
7. Solid-state polymer electrolyte membrane according to claim 2 said whose strong acid is sulfuric acid or phosphoric acid.
8. Solid-state polymer electrolyte membrane according to claim 1 said whose proton conductivity polymer is acid polymer.
9. Solid-state polymer electrolyte membrane according to claim 8 said whose acid polymer is what is chosen from group which consists of sulfonic-acid polymer, phosphoric-acid polymer, and boron acid polymer.
10. The solid-state polymer electrolyte membrane according to claim 8 said whose acid polymer is a sulfonic-acid polymer.

The high temperature form proton conductivity polymer containing the basic polymer which constitutes strong acid and complex which can conduct a proton at the temperature exceeding 11.100 degrees C.

12. The high temperature form proton conductivity polymer according to claim 11 said whose basic polymer is an aromatic series polymer.
13. The high temperature form proton conductivity polymer according to claim 11 said whose basic polymer is what is chosen from the group which consists of the poly PENZU imidazole, Pori (pyridine), Pori (pyrimidine), the poly imidazole, polybenzothiazole, the poly benzoazole, polyoxadiazole, the poly quinoline, the poly quinoxaline, poly thiadiazole, Pori (tetra-ZAPIREN), the poly oxazole, the poly thiazole, polyvinyl pyridine, and polyvinyl imidazole.
14. The high temperature form proton conductivity polymer according to claim 11 said whose basic polymer is what is chosen from Pori (pyrimidine), the poly imidazole, the poly benzoazole, Pori (pyridine), and the group that consists of the poly PENZU imidazole.
15. The high temperature form proton conductivity polymer according to claim 11 said whose basic polymer is the poly PENZU imidazole.
16. The high temperature form proton conductivity polymer according to claim 11 said whose strong acid is a sulfuric acid or a phosphoric acid.
17. They are hydrogen or a direct methanol mold fuel cell. (a) anode (b) cathode (c) Fuel cell equipped with the basic polymer electrolyte membrane which conducts a proton at the temperature exceeding 100 degrees C and which was doped with the acid.

18. Said polymer electrolyte membrane is the hydrogen according to claim 17 or the direct methanol mold fuel cell which is what shows low fuel permeability.
19. The hydrogen according to claim 17 or the direct methanol mold fuel cell guided from the basic polymer chosen from the group to which the basic polymer electrolyte doped with the aforementioned acid changes from the poly PENZU imidazole, Pori (pyridine), Pori (pyrimidine), the poly imidazole, polybenzothiazole, the poly benzooxazole, polyoxadiazole, the poly quinoline, the poly quinoxaline, poly thiadiazole, Pori (tetra-ZAPIREN), the poly oxazole, the poly thiazole, polyvinyl pyridine, and polyvinyl imidazole.
20. The hydrogen according to claim 17 or the direct methanol mold fuel cell said whose basic polymer is what is chosen from Pori (pyrimidine), the poly imidazole, the poly benzooxazole, Pori (pyridine), and the group that consists of the poly PENZU imidazole.
21. The hydrogen according to claim 17 or the direct methanol mold fuel cell which the basic polymer electrolyte doped with the aforementioned acid guides from the poly PENZU imidazole.
22. The hydrogen according to claim 17 or the direct methanol mold fuel cell said whose acid is strong acid.
23. The hydrogen according to claim 17 or the direct methanol mold fuel cell said whose acid is a sulfuric acid or a phosphoric acid.
24. The acid fuel cell containing the solid-state polymer electrolyte membrane containing the basic polymer doped with the acid.
25. The acid fuel cell according to claim 24 said whose basic polymer is what is chosen from the group which consists of the poly PENZU imidazole, Pori (pyridine), Pori (pyrimidine), the poly imidazole, polybenzothiazole, the poly benzooxazole, polyoxadiazole, the poly quinoline, the poly quinoxaline, poly thiadiazole, Pori (tetra-ZAPIREN), the poly oxazole, the poly thiazole, polyvinyl pyridine, and polyvinyl imidazole.
26. The acid fuel cell according to claim 24 said whose basic polymer is what is chosen from Pori (pyrimidine), the poly imidazole, the poly benzooxazole, Pori (pyridine), and the group that consists of the poly PENZU imidazole.
27. The acid fuel cell according to claim 24 said whose basic polymer is the poly PENZU imidazole.
28. The acid fuel cell containing the poly PENZU imidazole which said solid-state polymer electrolyte membrane doped with the phosphoric acid according to claim 24.
29. The electrolyte cell containing the solid-state polymer electrolyte membrane containing the basic polymer doped with the acid.
30. The electrolyte cell according to claim 29 said whose basic polymer is what is chosen from the group which consists of the poly PENZU imidazole, Pori (pyridine), Pori (pyrimidine), the poly imidazole, polybenzothiazole, the poly benzooxazole, polyoxadiazole, the poly quinoline, the poly quinoxaline, poly thiadiazole, Pori (tetra-ZAPIREN), the poly oxazole, the poly thiazole, polyvinyl pyridine, and polyvinyl imidazole.
31. The electrolyte cell according to claim 29 said whose basic polymer is what is chosen from Pori (pyrimidine), the poly imidazole, the poly benzooxazole, Pori (pyridine), and the group that consists of the poly PENZU imidazole.
32. The electrolyte cell according to claim 29 said whose basic polymer is the poly PENZU imidazole. I Electrolyte cell containing the poly PENZU imidazole which 33. aforementioned solid-state polymer electrolyte membrane doped with the phosphoric acid according to claim 29.
34. How to manufacture a stable proton conductivity polymer at the temperature exceeding 100 degrees C including doping strong acid to a basic polymer on at least 200-mol% dopant level.
35. The approach according to claim 34 said basic polymer is aromatic series.
36. The approach according to claim 34 said basic polymer is what is chosen from the group which consists of the poly PENZU imidazole, Pori (pyridine), Pori (pyrimidine), the poly imidazole, polybenzothiazole, the poly benzooxazole, polyoxadiazole, the poly quinoline, the poly quinoxaline, poly thiadiazole, Pori (tetra-ZAPIREN), the poly oxazole, the poly thiazole, polyvinyl pyridine, and polyvinyl imidazole.
37. The approach according to claim 34 said basic polymer is what is chosen from Pori (pyrimidine), the poly imidazole, the poly benzooxazole, Pori (pyridine), and the group that consists of the poly PENZU imidazole.
38. The approach according to claim 34 said basic polymer is the poly PENZU imidazole.
39. The approach according to claim 34 said acid is strong acid.
40. The approach according to claim 34 said acid is a sulfuric acid or a phosphoric acid.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

Proton conductivity polymer Field of invention This invention relates to a solid-state polymer electrolyte useful to the fuel cell operated at an elevated temperature. Furthermore, this invention relates to use of a polymer electrolyte membrane with the capacity which flows through a proton in the temperature to at least 200 degrees C at a detail, when using it for the fuel cell which operates with liquid fuel.

Background of invention Considerable efforts had been directed towards development and a property elucidation of a perfluoro sulfonic-acid polymer electrolyte like Nafion [Nafion] for the past ten years. It became clear that it is what offers many advantages compared with the conventional electrolyte in use of electrochemical equipment [like a fuel cell or electrolysis-of-water equipment] whose polymer electrolyte membrane (PEM) is by such efforts. However, in order to maintain ion conductivity, in order that these electrolytes may maintain the form of a hydrate, those highest operating temperature is restricted to an inconvenient thing by 100 degrees C by ordinary pressure.

Therefore, the fault of these well-known PEM ingredient poses a problem especially in the system made useful [the polymer electrolyte which has high conductivity in the temperature exceeding 100 degrees C]. One of such the applications is H₂/O₂ fuel cell using the hydrogen which reforms (methane, methanol, etc.) and is taken out from an organic fuel, and this generates CO of a certain amount which carries out poisoning of the electrode catalyst. Another application is a direct type methanol fuel cell. Since the configuration of a current direct type methanol-air fuel cell was fully activity and did not have a catalyst with activity lower than it to an oxygen cathode to a methanol anode, it had been restricted greatly. This originates in poisoning of the catalyst being carried out with the carbon monoxide generated from the fuel currently operated less than [the operating temperature of about 100 degrees C, or it] directly.

Another fault of a well-known PEM methanol-air fuel cell is that originate in a methanol crossing a cathode in large quantities from an anode through the film, a fuel, decline in the effectiveness by the chemical reaction of oxygen, and depolarization of the cathode produced as a result take place, and the engine performance of a fuel cell becomes low.

Use of a solid-state polymer electrolyte offers the new policy which conquers the problem of the stability of these catalysts, and activity. However, the polymer to select must maintain stability and moderate ion conductivity at the temperature of about 200 degrees C, and must have an anode / cathode poisoning operation. Furthermore, in order to stop the degradation which happens by crossover, if such polymers are not the things equipped with other desirable properties, such as low methanol permeability, it will not become.

It became clear that it is what can offer the useful alternative which the film containing the polymers containing the base which can form complex with a stable acid, or the polymers containing an acidic group replaces with the conventional electrolyte of well-known PEM or others.

The poly PENZU imidazole (PBI) doped with a phosphoric acid or strong acid like a sulfuric acid is an example of a suitable polymer. It ranks with other suitable aromatic series polymers, sufficient basic poly PENZU imidazole derivatives to form an acid and complex show the outstanding oxidization and thermal stability, and these properties are further strengthened by doping on at least 200-mol % of level. It requires that these polymers have low water activity, and it is avoided that operating temperature is restricted by the boiling point of water by this. That it can operate at an elevated temperature, i.e., the temperature to at least 200 degrees C, also becomes reducing the possibility of an anode / cathode poisoning again. Furthermore, since it has glass transition temperature with it, those ingredients do not receive the bad influence by the crossover of a methanol remarkably. [the low and methanol bloating tendency by the methanol steam and] [high]

Therefore, one of the purposes of this invention is to offer a solid-state polymer electrolyte without the known trouble relevant to the stability and activity of a catalyst.

Another purpose of this invention is to offer the solid-state polymer electrolyte which maintains stability and moderate ion conductivity in the temperature to at least 200 degrees C.

The further purpose of this invention can be used suitable for a direct type methanol fuel cell, and is to offer the solid-state polymer electrolyte whose permeability of the methanol which will start the degradation by the crossover of a methanol is not high.

Outline of invention They are whether it is the basic polymer by which the polymer concerned was compound-ized with strong acid about the solid-state polymer electrolyte membrane which contains a stable proton conductivity polymer at the temperature to which this invention exceeds 100 degrees C, and an acid polymer. It is concerned also with this invention using still such film with an electrolysis cell and an acid fuel cell. It is related with especially this invention using the poly PENZU imidazole as a suitable polymer electrolyte membrane.

Easy explanation of a drawing Drawing 1 is the graph which showed the conductivity of PBI which doped the phosphoric acid as a function of temperature and the partial pressure of water.

Drawing 2 is the thermogravimetric analysis scan Fig. of the PBI film which has not been doped.

Drawing 3 is the thermogravimetric analysis scan Fig. of the PBI film which doped the 20-mol % of sulfuric acid.

Drawing 4 is a graph which shows the *****-spectrum of the PBI film which doped the phosphoric acid.

Drawing 5 a-5c is a graph which shows polarization and the power-flux-density curve of an PBI fuel cell, drawing 5 a shows cell voltage as a function of a current, drawing 5 b shows a cathode and anode potential, respectively, and drawing 5 c shows the power of a cell as a function of current density.

drawing 6 -- methanol: -- it is the graph which showed the polarization curve of the PBI fuel cell operated as a water fuel and an oxidant using oxygen, and the comparison of Pt anode and a Pt/Ru anode is shown.

Detailed description This invention relates to the new solid-state polymer electrolyte which keeps sufficient ion conductivity stable in the temperature to at least 200 degrees C, in order to conquer the known problem about the stability of a catalyst, and conductivity. Specifically, this invention relates to what can be used for forming the film which they can use suitably as a solid-state polymer electrolyte membrane of a methanol-air fuel cell about the polymers containing the base which can form complex, or the polymers containing an acidic group with a stable acid. As an example of such a polymer, although not limited below, there are the poly PENZU imidazole, Pori (pyridine), Pori (pyrimidine), the poly imidazole, polybenzothiazole, the poly benzoaxazole, polyoxadiazole, the poly quinoxaline, poly thiadiazole, Pori (tetra-ZAPIREN), etc. In this, especially an interesting thing is the poly PENZU imidazole (PBI) doped with a phosphoric acid or strong acid like a sulfuric acid. These polymer film shows the outstanding oxidation and thermal stability, and these properties are further strengthened by the acid property of a polymer.

the solid-state polymer electrolyte membrane by this invention is stable in the temperature which exceeds 100 degrees C to **, and the temperature to at least 200 degrees C -- chemical and electrical characteristics are shown and it has the good capacity which has mechanical and a film property, and has fuel permeability proton conductive [high] and low, and conducts a proton under very low water activity.

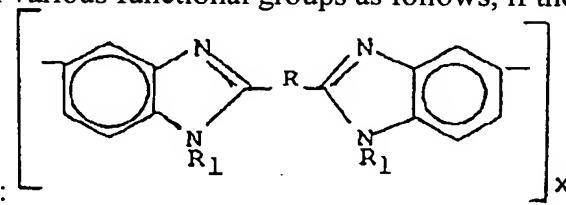
The polymer used by this invention is a polymer containing the base which can form complex with a stable acid. For example, the PBI polymer which doped a phosphoric acid, strong acid like a sulfuric acid, or a stable acid serves as a polymer electrolyte which forms easily the monolayer system which dissolved the acid into a polymer to an acid being only what is held in the hole of the second phase only inactive [in a polymer system] in the conventional phosphoric-acid system.

The well-known commercial sulfonic-acid ionomers [Nafion 117] 117, for example, Nafion, and Dow-Jones 560 [Dow560] depend on water for the dissolution of the proton generated by ionization of a sulfonic group now. If these polymers are put to the temperature of 100 degrees C or more with one atmospheric pressure, moisture also including the water which is dissolving hydronium ion will be lost. And the film contracts and conductivity is lost. Although an usable temperature requirement can be extended if a pressurization system is used, effectiveness, system-wide size, and system-wide weight will be sacrificed for this. For example, if the pressure of water is made into about 2 atmospheric pressures, it can be used at the temperature of 120 degrees C. If it is going to make it the operating temperature of 200 more degrees C, the pressure required of such film will exceed far the range which can actually be used.

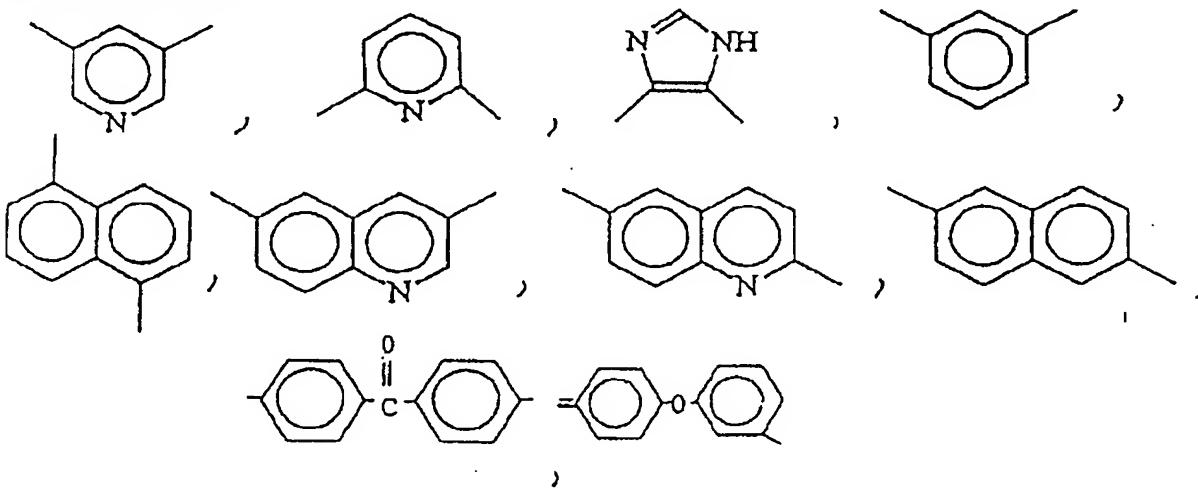
As a suitable basic polymer which forms complex with a stable acid, there are the poly PENZU imidazole, Pori (pyridine), Pori (pyrimidine), the poly imidazole, polybenzothiazole, the poly benzoaxazole, polyoxadiazole, the poly quinoxaline, poly thiadiazole, Pori (tetra-ZAPIREN), etc.

Although these polymers contain various functional groups as follows, if the poly PENZU imidazole

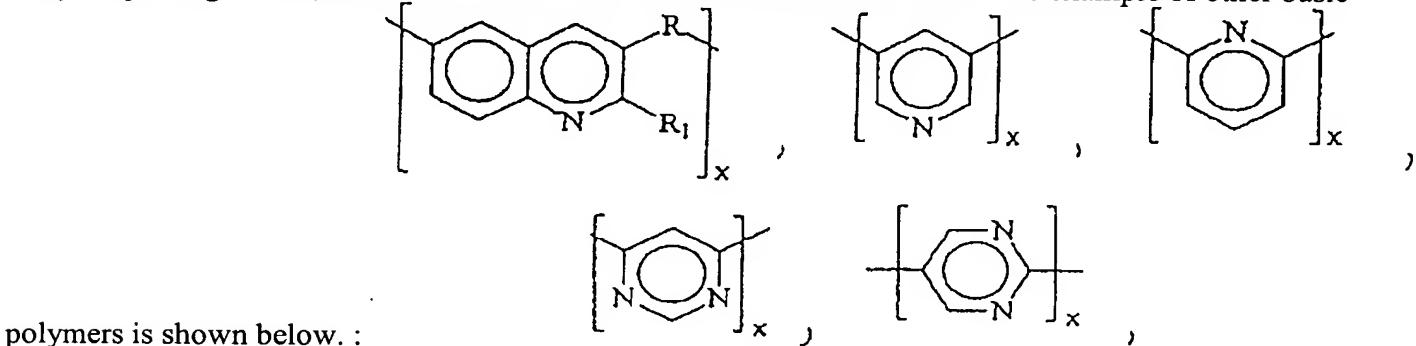
polymer is taken for an example :



It is here and is R. :

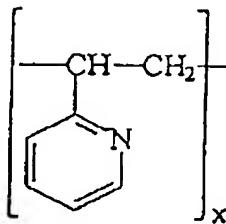
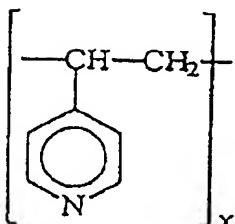
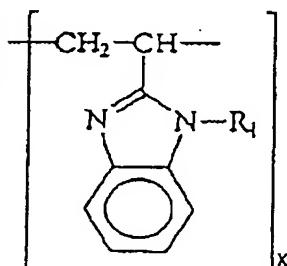
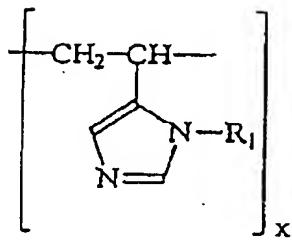
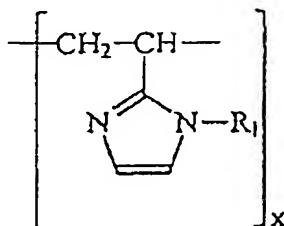
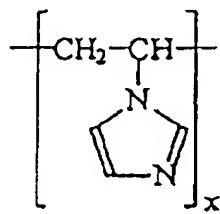


They are joining chains, such as an alkane chain and a fluoroalkane chain. The example of other basic



polymers is shown below. :

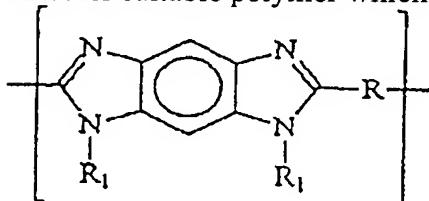
Although it lacks in stability a little from the above-mentioned thing when the following polymers are used for a long period of time at 200 degrees C, at temperature with low 100-degree-C or more extent, it fully



functions. :

It is R1=H, alkyl, phenyl, and pyridyl here, and each becomes independent of other R1 association mutually.

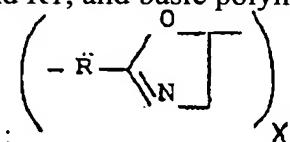
Another suitable polymer which functions similarly is the poly benzoscrew imidazole. :



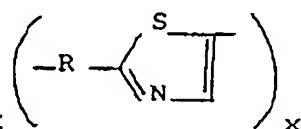
R and R1 are as aforementioned here.

In the above-mentioned polymer, further, the function of NR1 can be permuted by X and is X=O or S in this case.

Itself is protonated easily, and the above-mentioned basic polymers show the further excellent thermal stability, when the molecule consists of only aromatic series radicals. As said R and R1, and basic polymers

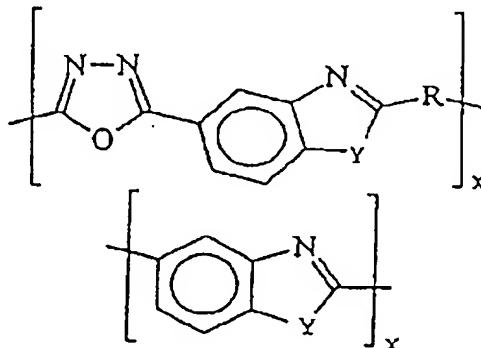
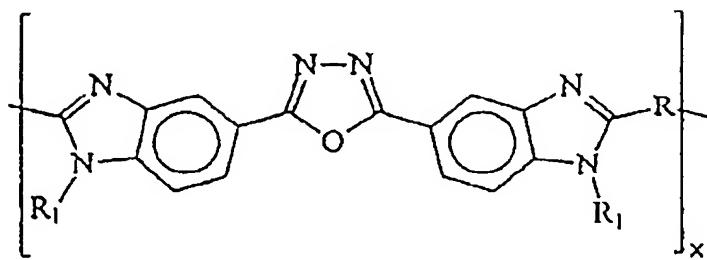


suitable in addition to this which can be permuted by X radical, they are oxazoles. :



Thiazoles :

There are Pori (OKISA diazoles) and thiadiazole and these two commit the joint radical of benzimidazole, benzooxazole, and benzothiazole polymers as a main base.

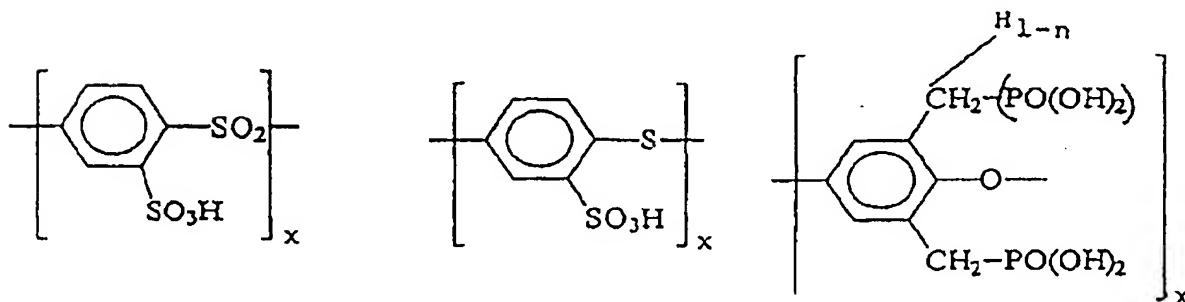
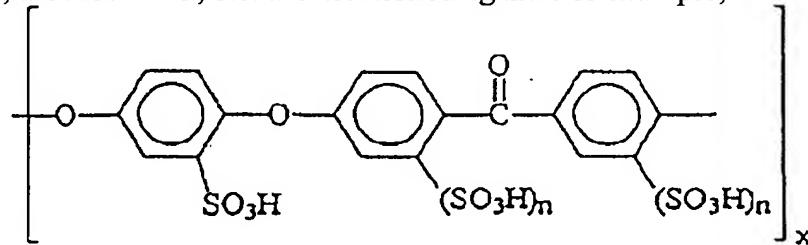


The above-mentioned association can be used in all possible locations, and it can form a copolymer using which an usable radical as known by this contractor.

Although quinoxalines are the least desirable in the above, this is because basicity is the lowest in the above-mentioned polymers. However, if this is also doped, it will fully function as PEM. These polymers that show solubility from the dilution acid used by this invention can be made still more stable by making a crosslinking bond in the film by either of much well-known crosslinking bond technique including a free radical crosslinking bond.

Basic polymers desirable in the above are Pori (pyrimidine), the poly imidazole, and the poly benzooxazole, and the most desirable basic polymers are the poly PENZU imidazole used as instantiation in the following indications, and Pori (pyridine).

As suitable polymers, acid polymers, i.e., the polymers containing an acid radical, for example, sulfonate, phosphonate, BORONETO, etc. are mentioned again. For example,

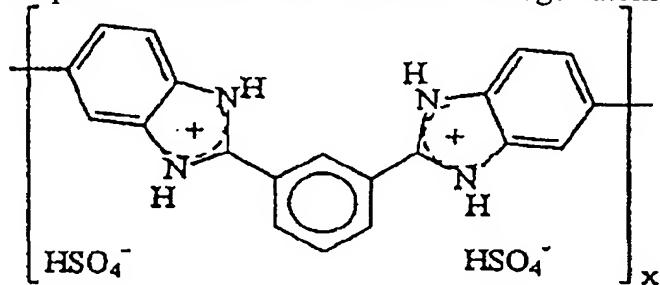


And it is similar polymers, R is as aforementioned here, Y is -O-, -S-, -SO₂-, -CH-, or CH₂, and n is 0 or 1. Although all the polymers shown here contain a sulfuric-acid radical altogether except for the poly PENZU imidazole, even if these use a boric-acid radical or a phosphoric-acid radical, they can be made. This can

halogenate a polymer frame and can obtain it by making them react with trialkyl-, aryl-borate, or trialkyl- or aryl phosphate.

In the above, sulfonate is desirable as a polymer containing an acid radical, and it is the most desirable as polymers in which phosphonate contains an acid radical.

Although the desirable PEM poly PENZU imidazole film is made by compounding the poly PENZU imidazole film which doped a sulfuric acid or strong acid like a phosphoric acid, in order to consider as the polymer combined with the poly PENZU imidazole which the acid anion protonated, it dopes a sulfuric acid or strong acid like a phosphoric acid. The proton is ionized with the basic nitrogen atom in the



benzimidazole ring, as shown below. :

Generally, the polymers containing Base B are protonated by strong acid like a phosphoric acid, and it serves as a solid-state polymer electrolyte.

$(B-R)_x$

H^+

$H_2PO_4^-$

Having the oxidation and thermal stability which were excellent as mentioned above is known, and PBI is further stabilized by the reaction with the acid to dope. When using a sulfuric acid, the benzene ring is sulfonate-ized at the reaction in the temperature exceeding 200 degrees C, and it becomes the form where the SO₃H set was attached. The proton which moves about between the base parts of a polymer compound, and/or the absorbed free acid raise ion conductivity. Since the ingredient is a single phase gestalt, the barrier property of these film is still higher as compared with what consists of a two phase of nonpolar fluorocarbon / polar ionicity film. A "single phase gestalt" is contrast with the two phase system which consists of a polar phase and a nonpolar phase, and means the microscopic continuation matrix of the single matter.

In the fuel cell which used suitable fuels, such as a methanol, this PBI polymer electrolyte membrane leads a proton to an oxygen cathode from a fuel electrode. The carbon monoxide which exists in a fuel like the hydrogen by which reforming was carried out carries out poisoning of the platinum catalyst currently generally used to a fuel cell. In liquid fuel like a methanol, since a carbon monoxide is generated as intermediate field of the oxidation process of a fuel, a poisoning operation becomes still stronger. However, if it becomes an elevated temperature near 200 degrees C, a carbon monoxide will oxidize by actuation of a cell and it will become a carbon dioxide, and even if there is a poisoning operation of a carbon monoxide, catalytic activity is strengthened remarkably. However, before this invention, there was no proton conductivity polymer electrolyte which can be operated at the temperature of at least 200 about degrees C. The above-mentioned property of an PBI polymer is looked at by the polymers of above others which can be suitably used as a polymer electrolyte membrane. For example, the poly PENZU imidazole, Pori (pyridine), Pori (pyrimidine), the poly imidazole, polybenzothiazole, the poly benzoxazole, polyoxadiazole, the poly quinoxaline, poly thiadiazole, and Pori (tetra-ZAPIREN) show high proton conductivity and low methanol permeability from it being what has a single phase gestalt, respectively.

This invention is explained below, referring to the example of use of a desirable embodiment, i.e., the poly PENZU imidazole polymer. The following examples and related test datas are mere instantiation, and do not limit this invention. Other possible modification of the description, a manufacturing method, its directions, etc. of modification of the shown parameter and an ingredient shall be included by this invention, when it is obvious to this contractor and they go into the range of this specification and an attached claim. For example, if it is a skillful engineer, it will be possible to replace with the illustrated polymer and to obtain a good result using the above suitable polymers.

Preparation of PEM The polymer (20%) was dissolved into the dimethylacetamide (DMAc) containing LiCl (2%), it lengthened on the pure glass plate using the Gardner knife, and the film of the poly PENZU

imidazole was prepared. The film was heated at 140 degrees C for 15 minutes in air. The film was demounted from the glass plate, it heated at 90 degrees C in vacuum oven overnight, and the film was dried. Then, LiCl was extracted from the film using water. H₂SO₄ or H₃PO₄ was doped on the film by acid absorption from a water solution.

In order to show the engine performance of PBI by this invention more completely, other polymer electrolyte membranes were obtained and the same test condition estimated. By the following test, it is the following, and the Nafion film was made and prepared. Nafion 117 (acid type) film came to hand from Du Pont, and it hydrated by dipping in a boiling water for 4 hours. It placed into distilled water or considered as equilibrium with the phosphoric acid after hydrating until it used the sample.

Measurement of conductivity Conductivity was measured with the equipment of a four-point probe. Two platinum-foil electrodes were fixed to the edge of the polymer sample of 3cm(L) x 0.5cm(W) with this equipment.

These electrodes were used for passing a current to a sample. The magnitude and the frequency of force current were controlled using a PAR173 mold potentiostat / galvanostat, and a Wavetek186 mold signal generator. Two platinum wires (diameter: 0.5mm) detached 1cm were used, and the sag in the center of a sample was measured. The amplitude measurement was performed on three or more current level, and it checked that voltage-current behavior was resistance. The current was impressed by two different frequencies 100 and 1000Hz. Frequency dependent was not observed. It put in in the container made from the stainless steel which sealed the whole equipment.

While placing this container into oven, it connects with a gas manifold system and enabled it to control the temperature of the gas phase in contact with a sample, a pressure, and a presentation. After exhausting a cel partially, the water partial pressure which pours in and needs sufficient water through a diaphragm was produced, and measurement which made the function the partial pressure of the water in the temperature exceeding 100 degrees C by this was performed.

The result of the conductivity test performed with the partial pressure of the water of 170 degrees C and 400torr about each film is shown in Table 1. The conductivity and sag at the time of operating a fuel cell by 100 mA/cm² are shown. The sample of PBI contained H₂SO₄ of about 2.5 molecules to about 250-mol% H₂SO₄, i.e., each polymer repeat unit.

表 1

膜導電率

膜 電解質	条 件	導 電 率 ohm ⁻¹ cm ⁻¹	100mA/cm ² での 電圧損失
ナフィオン 117	S A T 8 0 °C H ₂ O	0. 0 7	2 9 m V
ナフィオン 117	1 2 0 °C 4 0 0 t o r r H ₂ O	0. 0 0 3 6	5 5 5 m V (8 m i l)
P B I / H ₂ S O ₄	1 7 0 °C 4 0 0 t o r r H ₂ O	0. 0 2	2 5 m V (2 m i l)
P B I / H ₃ P O ₄	1 8 0 °C 4 0 8 t o r r H ₂ O	0. 0 1	5 0 m V

The result of the conductivity test about the poly PENZU imidazole ingredient which doped the phosphoric acid is shown also in drawing 1 as a function of temperature and the partial pressure of water. The sample of this PBI contained H₃PO₄ of about 3.34 molecules to about 334-mol% H₃PO₄, i.e., each repeat unit. In this graph, conductivity is drawn as a function of the activity of water about the temperature of 130 degrees C - 197 degrees C. Conductivity increases with the activity of temperature and water. The resistance loss within a fuel cell falls and effectiveness becomes high, so that conductivity is large. Conductivity is larger order than the conductivity of Nafion under the conditions same at least.

Penetrable measurement The close volume (closed volume) technique was used and the permeability of the oxygen which lets the PBI film by this invention doped by H₂SO₄ pass was measured. Permeability was measured by the same approach as Nafion which equilibrated with Nafion 117 which equilibrated with the phosphoric acid, and water. The result was summarized in Table 2. The column of current density expresses current density equivalent to the flux which crosses the film when making differential pressure of one atmospheric pressure into driving force. This equivalence current density is calculated as $i=nFN$. However, in the case of an oxygen reduction reaction, it is $n=4$, F is a Faraday constant, and N is flux.

表 2

酸素透過性

膜／電解質	温 度 (°C)	電流密度 (mA/cm ²)
P B I / H ₂ S O ₄	8 0	0. 0 8
ナフィオン 117 / H ₂ O	8 0	0. 6 ~ 0. 8
ナフィオン 117 / H ₃ P O ₄	1 2 3	0. 3 5 ~ 0. 4 5
ナフィオン 117 / H ₃ P O ₄	1 5 0	0. 2 5 ~ 0. 6 7

The oxygen permeability in the temperature exceeding 100 degrees C of Nafion which equilibrated with the phosphoric acid resembles closely the 80-degree C oxygen permeability of Nafion which equilibrated with water. Such permeability won the permeability of the oxygen in the inside of a phosphoric acid. Therefore, the engine performance of a cathode improves by existence of Nafion. This is because oxygen can cross a catalytic site more easily. Since solubility of oxygen is low, it is [crossover loss of oxygen] reliable. The oxygen permeability of the poly PENZU imidazole ingredient expected that a good barrier property is shown was the lowest. However, in the application of a fuel cell, it is suitable also at such permeability. The permeability of other gas in the inside of PBI which doped the acid is shown in Table 3. The rate of a methanol crossover about PBI is the order of 5 - 11 mA/cm². The amount of this crossover is low compared with the following cell. Namely, S. Cato (Kato)

J.Membrane Are shown by the measurement of 250mA/cm² based on Science and the PURIBEIPARESHON data in 72 (1992). The value in 80 degrees C of the liquid supply direct methanol fuel cell which has Nafion 117 is 100 - 250 mA/cm². S. Narayanan et al. (Narayanan), Electrochemical Enlargement abstract of Society, By the liquid supply PEM cell in Vol.93-2, p.126, Pennington, and NJ (1993), they are 100 mA/cm². D. MARIKURU et al. (Maricle), Electrochemical By the liquid supply PEM cell in the enlargement abstract of Society, Vol.94-1, p.58, Pennington, and NJ (1994), they are 100 mA/cm² in 100ASF.

表 3

ドープしたポリペンズイミダゾールの透過性

ドープ	ガス	温度 (°C)	透 過 性	透過CD (mA/cm ²)
H ₂ SO ₄	メタノール	85	175, 320	7, 13
H ₂ SO ₄	メタノール	130	139, 156	5, 6
H ₃ PO ₄	メタノール	130	183, 186	7, 7
H ₃ PO ₄	メタノール	155	270	11
H ₂ SO ₄	水	130	9000, 10000	—
H ₃ PO ₄	水	140	4400	—
H ₃ PO ₄	水素	150	180	2
H ₂ SO ₄	酸素	125	11, 20	0.3, 0.6
H ₃ PO ₄	酸素	140	10	0.3

A transmission coefficient is given by the barrel (barrer).

1 barrel = 10-10cm³ (STP) cm/cm²s Entry of cmHg plurality shows the result obtained from two or more samples.

Equivalence current density is a value in the differential pressure of one atmospheric pressure.

The level of doping of H₂SO₄ is 247-mol%.

The level of doping of H₃PO₄ is 338-mol%.

Measurement of thermal stability While using thermogravimetric analysis (TGA) and investigating the thermal stability of the poly PENZU imidazole, the reaction between the PBI film and a sulfuric acid was followed. Drawing 2 shows the TGA scan about the PBI film which has not doped in nitrogen. The heating rate was a part for 10-degree-C/. The PBI film disappeared moisture at about 80 degrees C, and caused heat deterioration at 550 degrees C. TGA of PBI doped with the about 20-mol % of sulfuric acid is shown in drawing 3 . An analysis result disappears moisture at 100 degrees C, and having produced the reduction in weight from 330 degrees C and 415 degrees C further twice is shown. Reduction of the 330-degree C beginning is because an acid and PBI reacted and the sulfonic group was generated, and the 2nd reduction is because SO₂ or SO₃ probably disappeared from the polymer. Reduction of the weight resulting from heat deterioration is moving to 600 degrees C, and this shows that membranous thermal stability has been improved by the reaction with the absorbed acid.

Drawing 4 shows the *****-spectrum of the PBI film (this film is an about 50-% of the weight phosphoric acid) doped with the 320-mol % of phosphoric acid. The modulus in the room temperature before heating is common as a glassiness polymer. In the first heating, a modulus falls and the plateau section which is about 2x10⁹ pascals is reached. Among 160 degrees C - 200 degrees C, the modulus fell to about 8x10⁸ pascals, and reached at the plateau section. With the 2nd heating, at first, the high modulus (1x10¹⁰ pascals) began to fall at 150 degrees C, and reached the 1x10⁹-pascal plateau section. The modulus of PEM will be set to 3x10⁹ when used as a fuel cell. This value is an about 104 times higher value compared with NAFIRON in 150 degrees C. Since the film is hard, the film can be made thin, without being accompanied by the deformation when installing in a fuel cell. When the film becomes thin, electric resistance becomes low and effectiveness improves.

Drawing 5 shows polarization and the power-flux-density curve of an PBI fuel cell which operate at 150 degrees C by hydrogen and oxygen. The film was 0.075mm PBI film which doped % of 470-molH₃PO₄. Gas was made to become wet with very low level (20 degree-C O₂, 48 degree-C H₂). It carried out within the micro fuel cell sentimental [square / 1] which has the electrode (0.5mg Pt/cm²) which supported platinum on carbon. Cell voltage is shown in drawing 5 as a function of a current. An IR-free curve expresses the data which deducted membranous resistance loss. This curve shows the effectiveness of an

electrode (in a high electrical-potential-difference value, effectiveness becomes higher). The power of a fuel cell is the product of an electrical potential difference and a current, and shows this to drawing 5 C. This curve shows that power reaches the maximum of about 0.25 W/cm² in about 700 mA/cm². When it takes into consideration operating temperature and not humidifying gas substantially, this power level is very high as a PEM fuel cell. The polarity of drawing 5 B shows the potential of a cathode and an anode, the voltage drop of an electrode is very small, and it expresses that it is less than two 10 mA/cm. This fuel cell can improve the engine performance by not optimizing, using the thinner film and making structure of an electrode better.

Drawing 6 shows the polarization curve of an PBI fuel cell which uses the mixture of a methanol and water as a fuel and operates considering oxygen as an oxidant. KARIDO has Pt at a rate of 4 mg/cm² on carbon, and the anode was the Pt/Ru alloy of 1.2 mg/cm². The film was 0.075-0.09mm PBI film which doped % of 450-molH₃PO₄. The anode which has Pt black catalyst is also reported for a comparison. In the methanol fuel cell which operates at these 150 degrees C that is not optimized, the cell voltage of 0.3 volts was obtained in 100 mA/cm².

The example described this invention. It is clear by reading and understanding the above-mentioned detailed publication that deformation is performed and a change can be made. If it goes into an attached claim, and this and the equal range, this invention will be interpreted as what includes those deformation and modification.

[Translation done.]

* NOTICES *

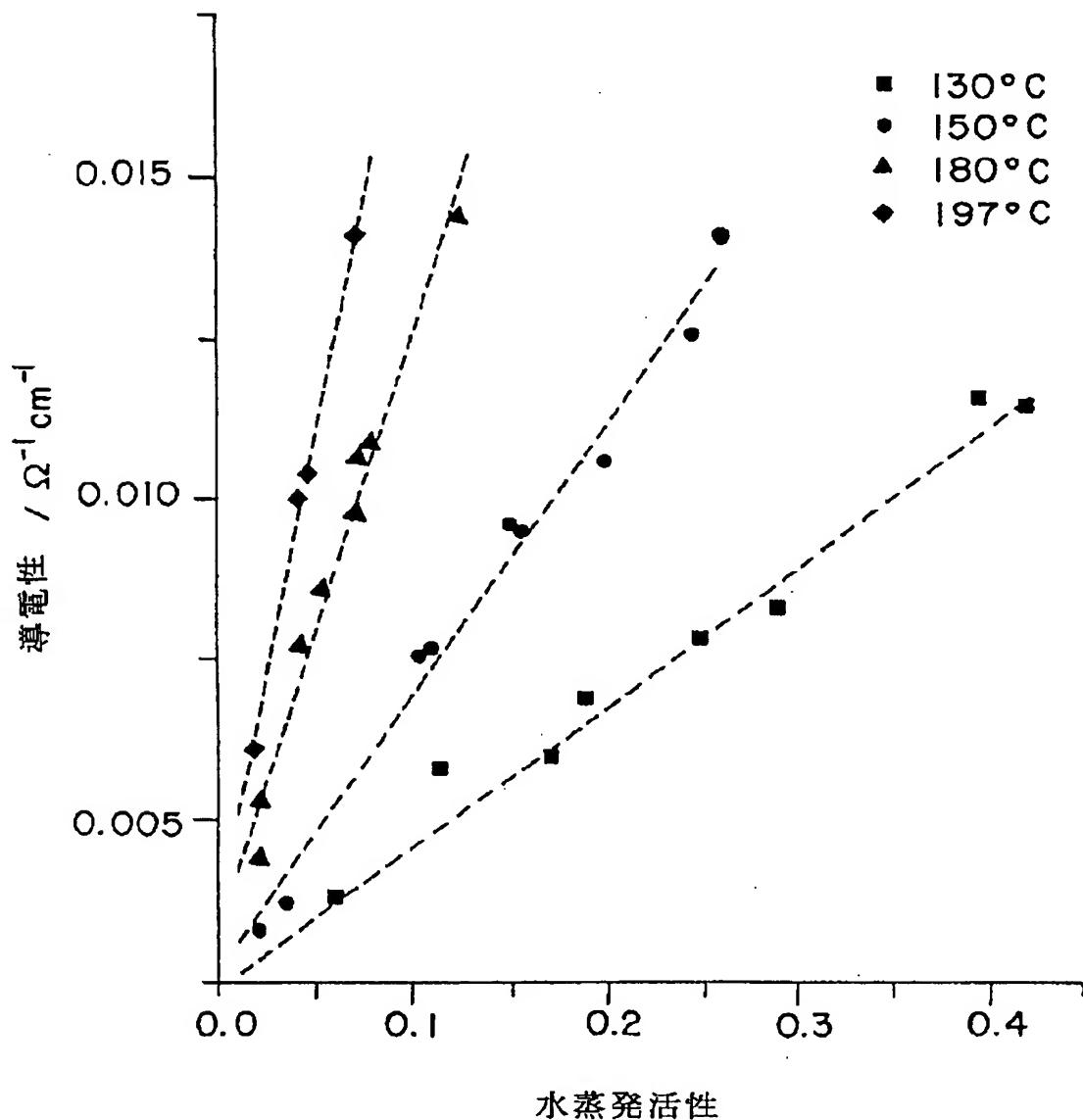
JPO and NCIP are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. *** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]

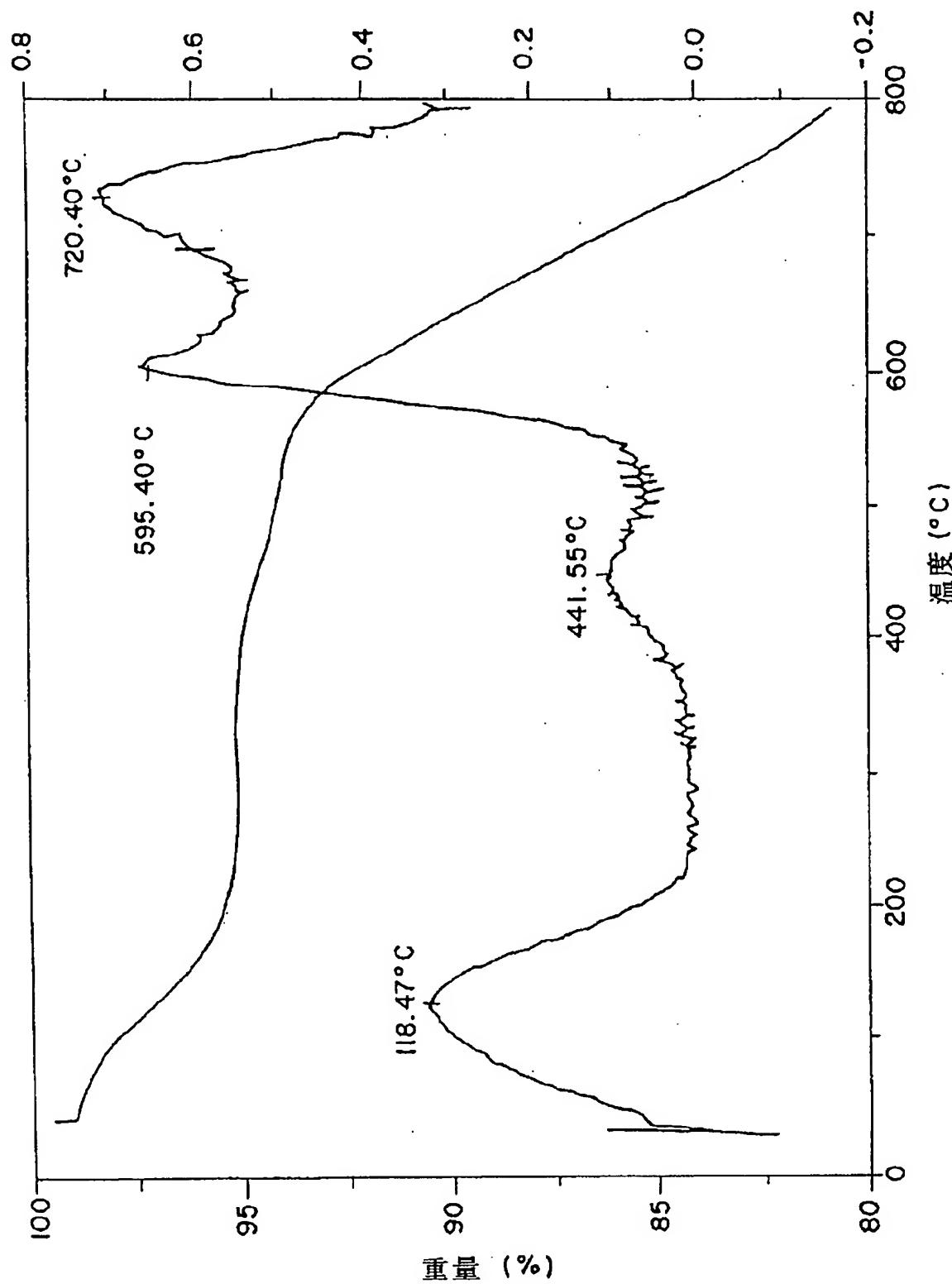
図 1



[Drawing 2]

図 2

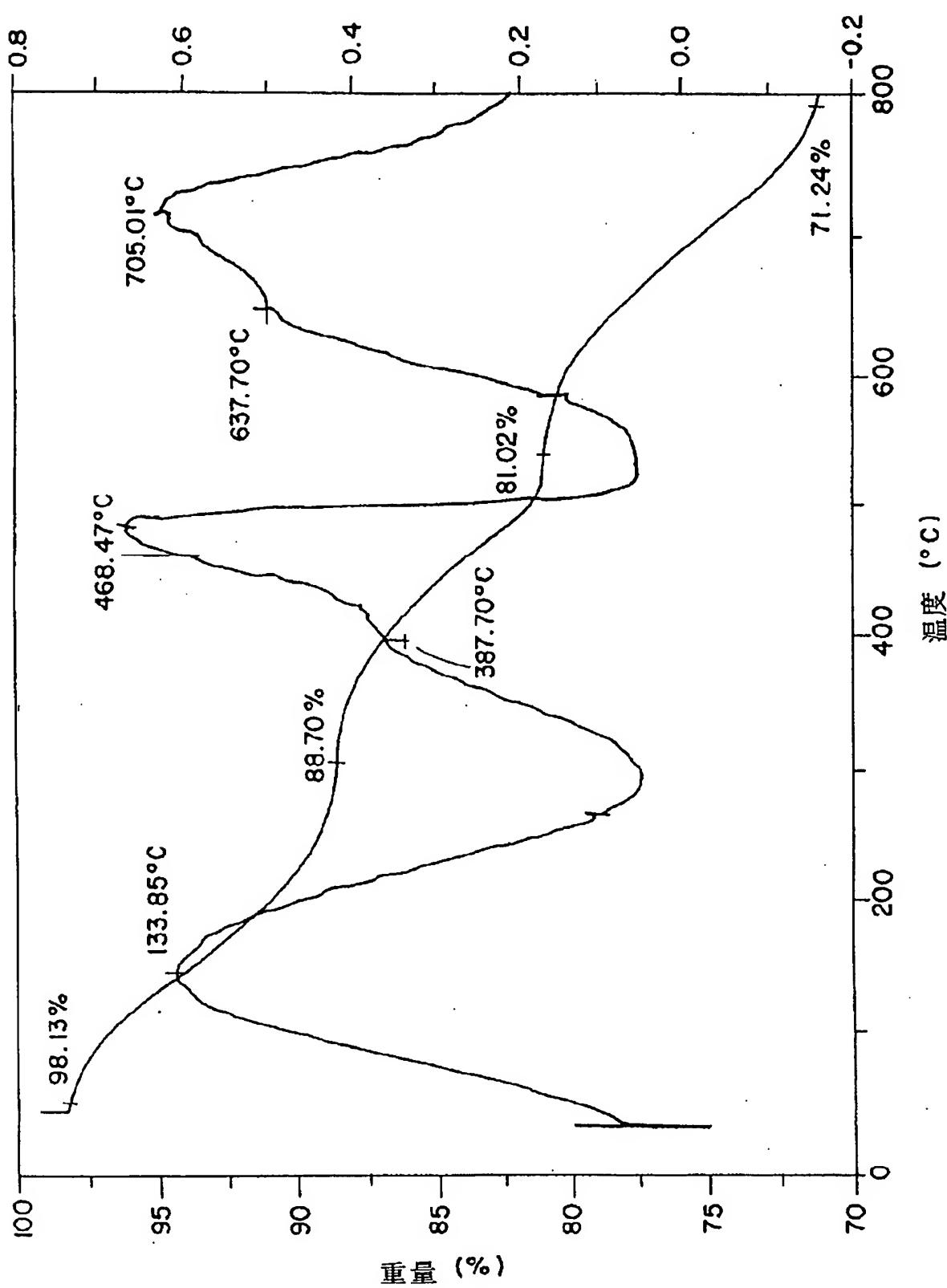
重量微分値 (%/min)



[Drawing 3]

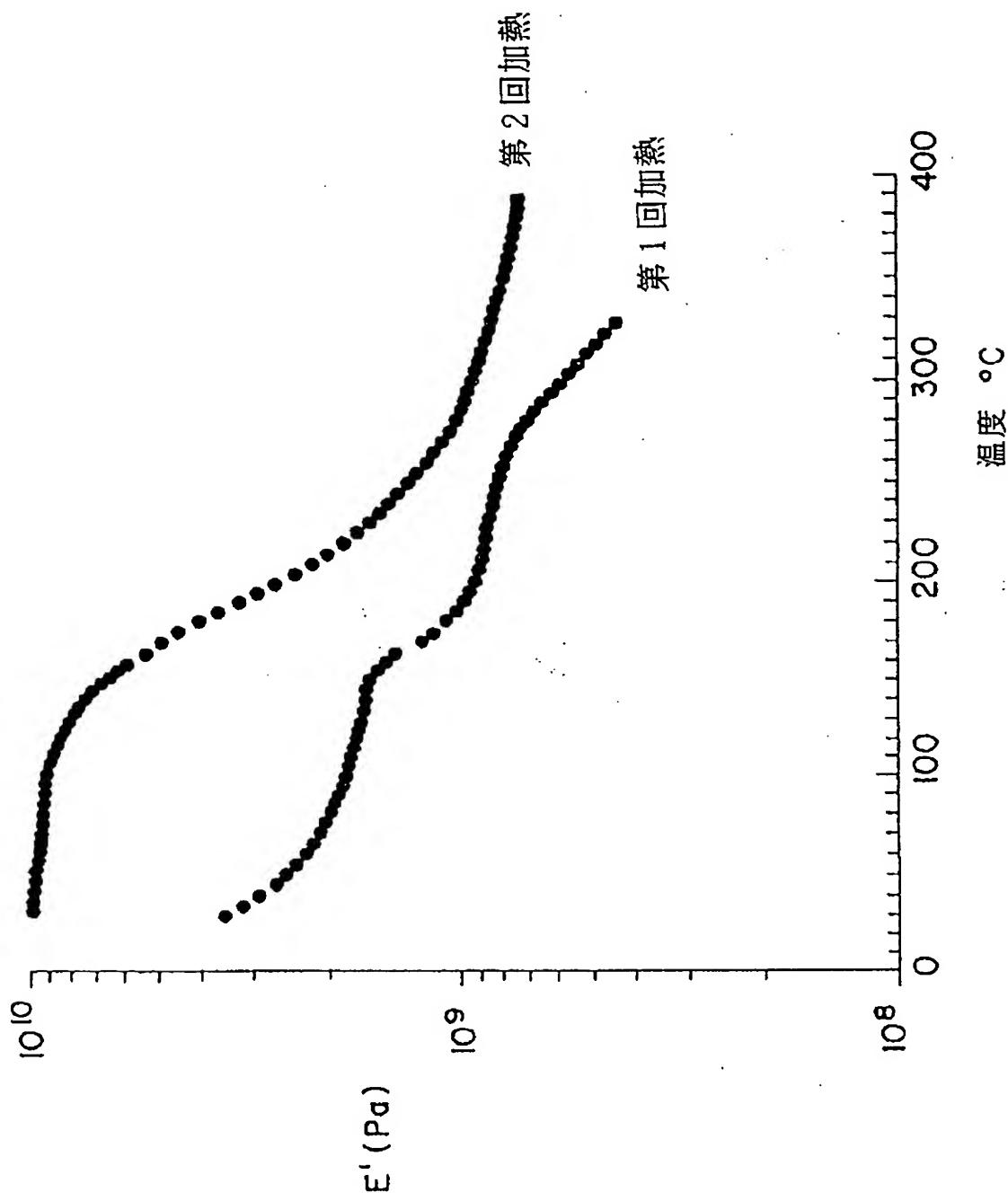
図 3

重量微分値 (%/min)

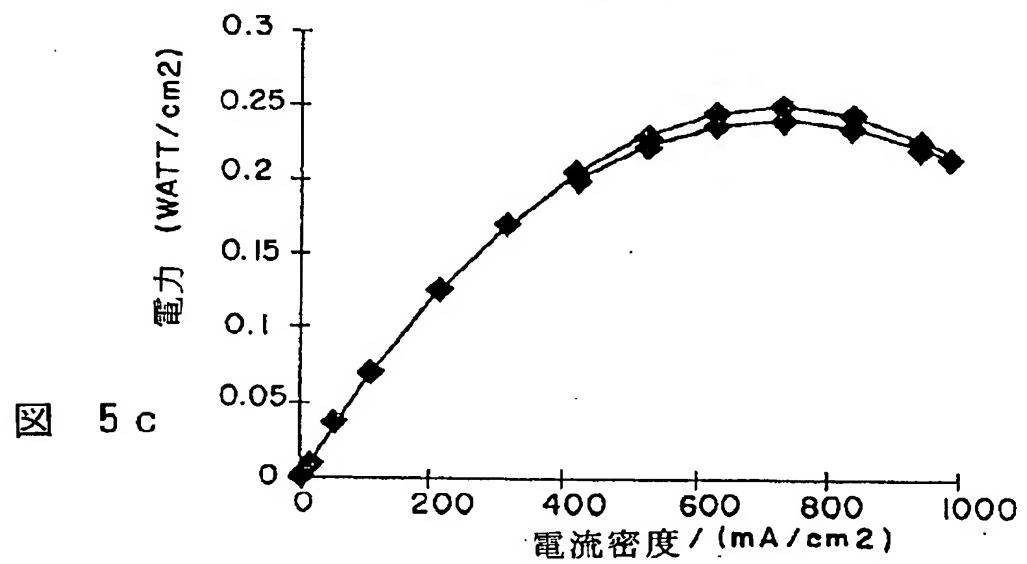
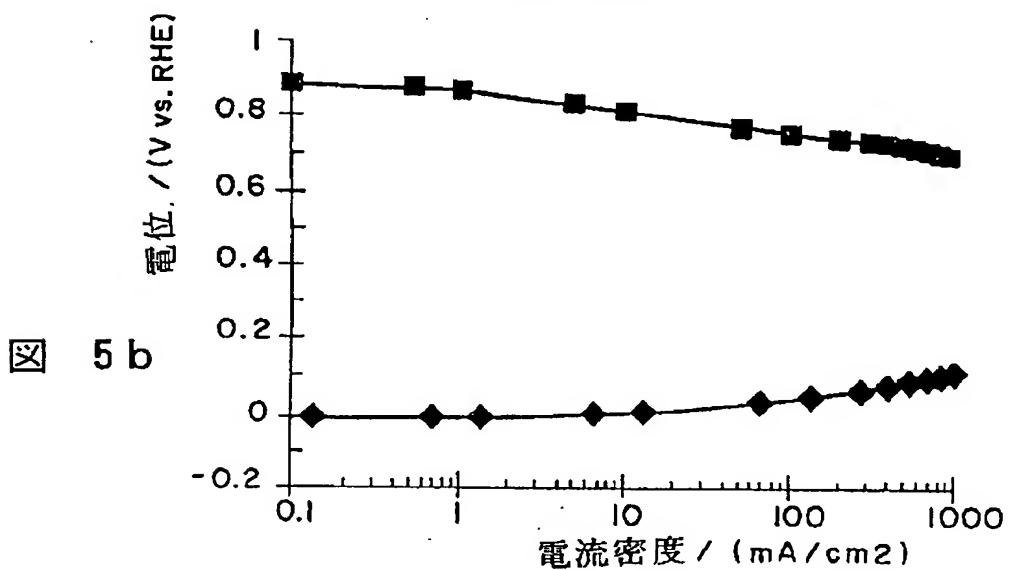
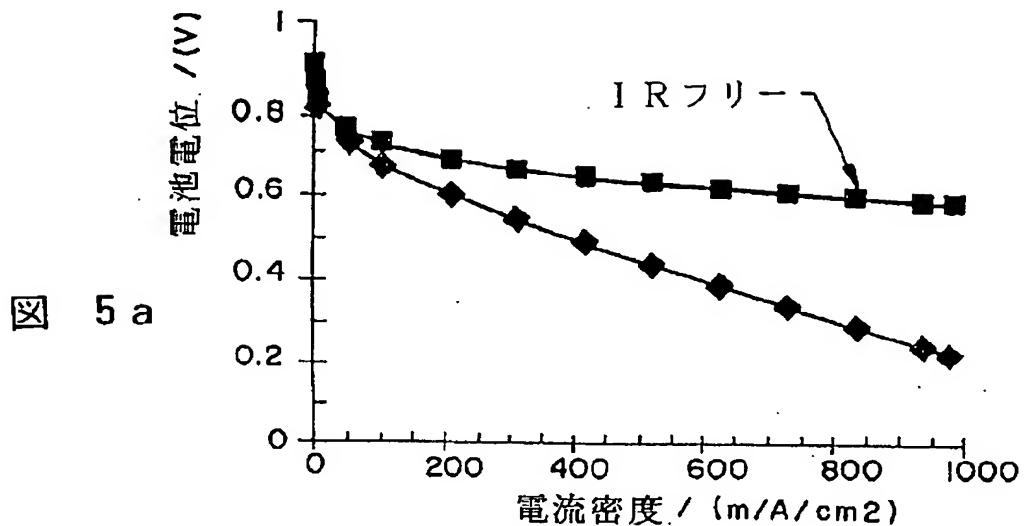


[Drawing 4]

図 4

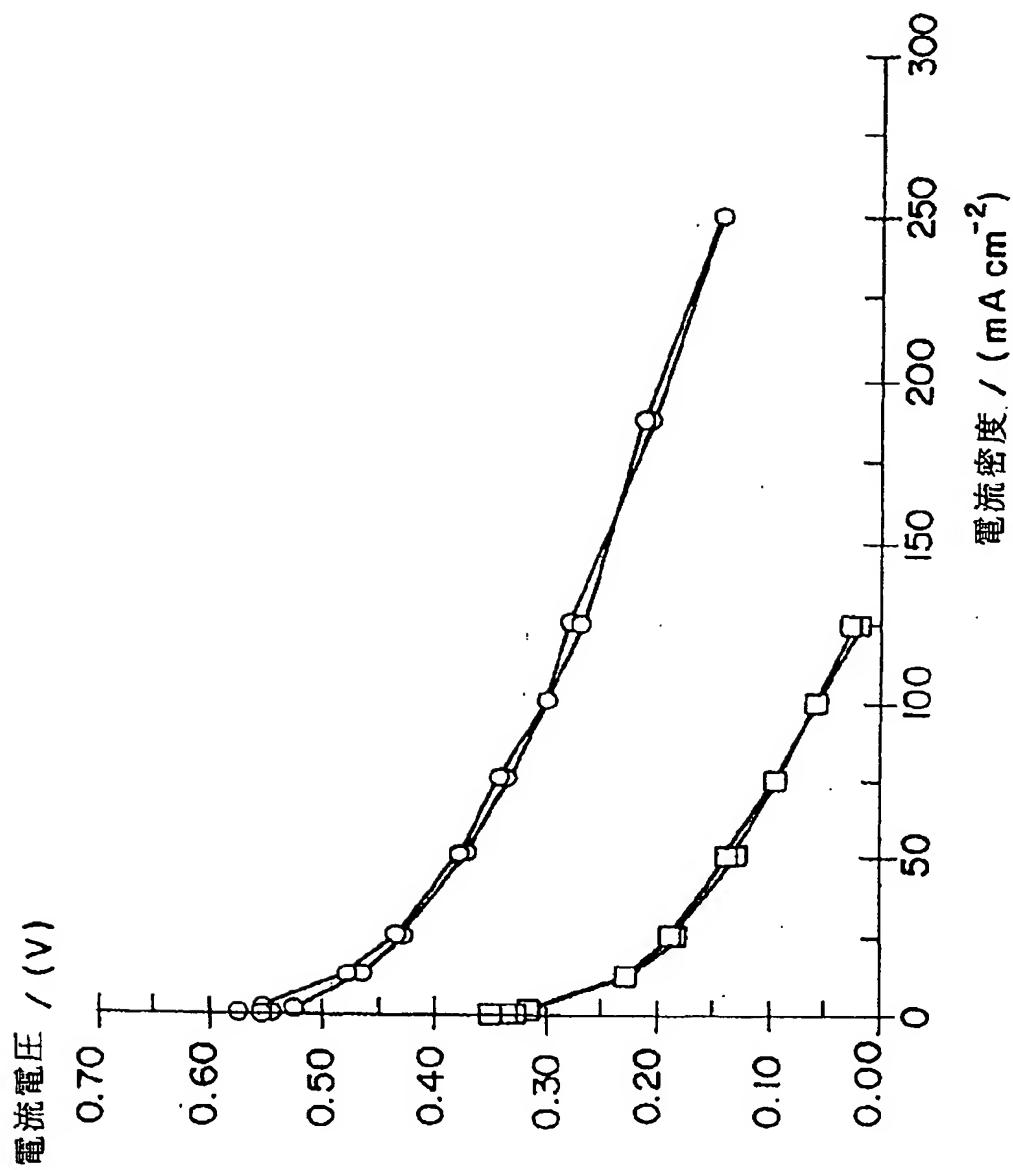


[Drawing 5]



[Drawing 6]

図 6



[Translation done.]